Charakterisierung von unpromotierten und Nickel-promotierten Molybdänkatalysatoren

Eladio Delgado Olivera

Diss
München
1984

Charakterisierung von unpromotierten und Nickel-promotierten Molybdänkatalysatoren

Inaugural Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt
von Eladio Delgado Olivera
aus Venezuela

1984

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Knözinger

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 24.05.1984

DISSERTATIONS - UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2809090

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1979 bis August 1983 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Herrn Professor Dr. H. Knözinger bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Dem Consejo de Desarrollo Cientifico y Humanistico, Universidad Central de Venezuela, danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Chem. G. Kunzmann für die TPR- und TPDE-Messungen und Herrn Dipl.-Chem. R. Hierl für das Programm zur Bestimmung der BET-Oberfläche.
Mein Dank gilt ferner allen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit.

Meiner Familie

und

Elmhee

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Herstellung und Vorbehandlung der Katalysatoren	5
2.1.	Herstellung der Katalysatoren	5
2.2.	Verwendete Chemikalien und Gase	7
3.	Gravimetrische Untersuchung	7
3.1.	Beschreibung der Apparatur	7
3.2.	Meßmethode	10
3.2.1.	Sauerstoff-Behandlung	10
3.2.2.	Wasserstoff-Behandlung	11
3.2.3.	Sauerstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption	11
3.2.4.	BET-Oberfläche der Katalysatoren	12
3.2.4.1.	BET-Theorie	12
3.2.4.2	Meßmethode der BET-Oberfläche	14
3.3.	Meßergebnisse und Diskussion der BET-Messungen	14
3.3.1.	Vergleich der unterschiedlichen Molybdänkonzentrationen	14
3.3.2.	Vergleich bei unterschiedlichem pH-Wert	16
3.4.	Reduktionsmessungen	20
3.4.1.	Literaturüberblick	20
3.4.2.	Experimentelle Ergebnisse	28
3.4.2.1.	Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge der Katalysatoren auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren (pH = 6)	28

3.4.2.2. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren (pH = 1) 31
3.4.2.3. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren (pH = 11) 33
3.4.2.4. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes des pH-Wertes der Imprägnierung auf die Reduktion von Al_2O_3-getragenen Ni3Mo12-Katalysatoren 33
3.4.2.5. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren bei pH = 1, 6 und 11 37
3.4.2.6. Thermogravimetrische Reduktionsuntersuchung an Mo11Al6 37
3.4.3. Diskussion thermogravimetrischer Reduktionsuntersuchungen an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren 45
3.4.4. Diskussion thermogravimetrischer Reduktionsuntersuchungen an Mo11Al6 48
3.5. Gravimetrische Untersuchung von Sauerstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption an NiMo-Katalysatoren 49
3.5.1. Literaturüberblick 49
3.5.2. Experimentelle Ergebnisse 53
3.5.2.1. Ergebnisse der Sauerstoff-Chemisorption an reduziertem Mo11Al6 53
3.5.2.2. Experimentelle Ergebnisse der Sauerstoff-Chemisorption an reduzierten NiMo-Katalysatoren 56

3.5.2.3. Experimentelle Ergebnisse der CO-Chemisorption an reduziertem Mo11Al6 56
3.5.2.4. Experimentelle Ergebnisse der CO-Chemisorption an reduzierten NiMo-Katalysatoren 63
3.5.3. Diskussion 63
3.5.3.1. Diskussion der Sauerstoff-Chemisorption 63
3.5.3.2. Diskussion der CO-Chemisorption 73
4. TPR- und TPD-Untersuchung der NO-Adsorption an Mo11Al6 75
4.1. Versuchsdurchführung 75
4.2. Ergebnisse und Diskussion der TPR- und TPD-Untersuchung an Mo11Al6 76
5. Diffuse Reflexionsspektroskopie 80
5.1. Einleitung 80
5.2. Beschreibung der Apparatur 81
5.3. Ergebnisse und Diskussion der diffusen Reflexionsspektren von NiMo-Katalysatoren 82
5.3.1. Oxidierter Zustand 82
5.3.2. Reduzierter Zustand 85
5.4. Ergebnisse und Diskussion der diffusen Reflexionsspektren von Mo11Al6 89
5.4.1. Oxidierter Zustand 89
5.4.2. Reduzierter Zustand 89
6. IR-Spektroskopie 91
6.1. Beschreibung der Appartur 91
6.2. Meßmethode 91
6.3. Literaturüberblick 93

6.4. Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung an Mo11Al6-, Mo12Al6- und Mo3Al6-Katalysatoren 100
6.4.1. Ergebnisse der Untersuchung an reduziertem Mo11Al6 100
6.4.1.1. CO-Adsorption 100
6.4.1.2. NO-Adsorption 100
6.4.1.3. CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung 102
6.4.2. Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (I) 102
6.4.2.1. CO-Adsorption 102
6.4.2.2. NO-Adsorption 104
6.4.2.3. CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung 104
6.4.3. Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (II) Mo11Al6 106
6.4.3.1. CO-Adsorption 106
6.4.3.2. NO-Adsorption 108
6.4.3.3. Ergebnisse der CO-Adsorption an Mo11Al6 nach verschiedener Sulfidierungsdauer bei 400 °C unter dynamischen Bedingungen 108
6.4.3.3.1 Sulfidierung (II) bei 400 °C während 15 Minuten 108
6.4.3.3.2 Sulfidierung (II) bei 400 °C während 5 Minuten 109
6.4.3.4. Ergebnisse der CO-Adsorption an Mo11Al6 nach verschiedener Sulfidierungsdauer bei 200 °C unter dynamischen Bedingungen 109
6.4.3.4.1 Sulfidierung (II) bei 200 °C während 5 Minuten 109

6.4.3.4. Ergebnisse der CO-Adsorption an Mo11Al6 nach verschiedener Sulfidierungsdauer bei 200 °C unter dynamischen Bedingungen 109
6.4.3.4.1 Sulfidierung (II) bei 200 °C während 5 Minuten 109
6.4.3.4.2 Sulfidierung (II) bei 200 °C während 60 Minuten 109
6.4.4. Ergebnisse der thermischen Behandlung unter ständiger Evakuierung an reduziertem Mo11Al6 nach der NO-Adsorption 111
6.4.5. Ergebnisse der thermischen Behandlung unter ständiger Evakuierung an sulfidiertem (I) Mo11Al6 nach der CO- und NO-Adsorption im Bereich zwischen 1950 und 1150 cm^{-1} 113
6.4.6. Ergebnisse der Untersuchung an reduziertem Mo12Al6 115
6.4.6.1. CO-Adsorption 115
6.4.6.2. NO-Adsorption nach der CO-Vorbelegung 115
6.4.6.3. NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung 117
6.4.7. Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (III) Mo12Al6 119
6.4.7.2. NO-Adsorption an sulfidiertem (III) Mo12Al6 nach der CO-Vorbelegung 119
6.4.8. Ergebnisse der Untersuchung an reduziertem Mo3Al6 121
6.4.8.1. CO-Adsorption 121
6.4.8.2. NO-Adsorption nach der CO-Vorbelegung 121
6.4.9. Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (I) Mo3Al6 124

6.4.9.1.	CO-Adsorption	124
6.4.9.2.	NO-Adsorption nach der CO-Vorbelegung	124
6.5.	Diskussion der Untersuchung an Mo11Al6, Mo12Al6 und Mo3Al6	124
6.5.1.	Reduzierter Zustand	124
6.5.1.1.	CO-Adsorption	124
6.5.1.2.	NO-Adsorption	124
6.5.1.3.	CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung	133
6.5.1.4.	NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung	134
6.5.2.	Sulfidierter Zustand	135
6.5.2.1.	CO-Adsorption	135
6.5.2.2.	NO-Adsorption	137
6.5.2.3.	CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung	138
6.6.	Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung an Ni3Al6	138
6.6.1.	Oxidierter Zustand	138
6.6.2.	Reduzierter Zustand	139
6.6.2.1.	CO-Adsorption	139
6.6.2.2.	NO-Adsorption	139
6.6.2.3.	CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung	139
6.6.3.	Sulfidierter (I) Zustand	141
6.6.3.1.	CO-Adsorption	141
6.6.3.2.	NO-Adsorption und CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung	141
6.7.	Diskussion der Untersuchung an Ni3Al6	141
6.7.1.	Oxidierter Zustand	141
6.7.1.1.	CO-Adsorption	141

6.7.2.	Reduzierter Zustand	143
6.7.2.1.	CO-Adsorption	143
6.7.2.2.	NO-Adsorption	144
6.7.2.3.	CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung	145
6.7.3.	Sulfidierter (I) Zustand	145
6.7.3.1.	CO-Adsorption und NO-Adsorption	145
6.8.	Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung an Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6	146
6.8.1.	Ni3Mo12Al6	146
6.8.1.1.	NO-Adsorption an oxidiertem Katalysator	146
6.8.1.2.	NO-Adsorption nach der Behandlung mit H_2 bei 200 °C	146
6.8.1.3.	CO-Adsorption nach der Behandlung mit H_2	149
6.8.1.4.	NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung. Bereich zwischen 1950 und 1550 cm^{-1}	151
6.8.1.5.	NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung. Bereich zwischen 1550 bis 1050 cm^{-1} und 3600 bis 3100 cm^{-1}	151
6.8.1.6.	CO- und NO-Adsorption nach der Sulfidierung (I)	154
6.8.2.	Mo12Ni3Al6	154
6.8.2.1.	CO- und NO-Adsorption nach der H_2-Behandlung	154
6.8.2.2.	CO- und NO-Adsorption nach der Sulfidierung (I)	157
6.9.	Diskussion der Untersuchung an Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6	159
7.	Zusammenfassung	162
8.	Literaturverzeichnis	166

1.Einleitung

Die wichtigsten Katalysatoren für Hydrodesulfurierung (HDS) oder "Hydrotreating" enthalten auf Aluminiumoxid getragenes Co und Mo (1-9). Diese Katalysatoren werden nicht nur bei HDS, sondern auch bei Hydrodenitrogenierung, Deoxigenierung und Demetallisierung eingesetzt. Klassische "Hydrotreating"-Katalysatoren enthalten 3-4 % Kobalt und 7-12 % Molybdän auf γ-Aluminiumoxid.

In neuerer Zeit werden für bestimmte Zwecke Katalysatoren bevorzugt, die statt Kobalt Nickel enthalten. Die Entschwefelungsaktivität beider Katalysatoren ist etwa gleich. Da der Kobaltpreis in den letzten Jahren gestiegen ist, werden die Ni-Mo-Katalysatoren immer mehr gefragt. Außerdem zeigen Nickel-Molybdän-Katalysatoren eine größere Aktivität bei der Hydrierung von Aromaten. Trotz der oben genannten Gründe sind Ni-Mo-Katalysatoren weniger untersucht worden (5,10) als Co-Mo-Katalysatoren.

Die Bedeutung der Entfernung von Katalysatorgiften, wie z.B. Schwefel, kann man folgendermaßen zusammenfassen:

i) Der maximale Schwefelgehalt in Eingangsmaterialien für Reformieranlagen wird durch die Empfindlichkeit und Natur von Reformierkatalysatoren bestimmt. Die Aktivität der bifunktionellen Reformierkatalysatoren wird von organischen Schwefelverbindungen so stark beeinträchtigt, daß der Schwefelgehalt etwa 1 ppm nicht übersteigen soll.

ii) Schwefelverbindungen wirken nicht nur als Katalysatorgifte, sondern führen außerdem zu schweren Korrosionen und erheblichen Umweltbelastungen.

iii) Organische Schwefelverbindungen führen auch zur Vergiftung von Crack-Katalysatoren.

Wegen der Bedeutung und vielseitigen Anwendbarkeit von Co-Mo- oder Ni-Mo-Katalysatoren hat in den letzten Jahren die Untersuchung dieser Katalysatorklasse beträchtlich zugenommen. Sinhamahapatra et al. (11) haben die Oberflächenazidität und magnetischen Eigenschaften untersucht. Durch IR-Spektroskopie wurde von Kiviat und Petrakis (12), Mone und Moscu (13), Mone (14) und Gil et al. (15) die Pyridin-Adsorption an Ni-Mo/Al_2O_3 erforscht. Die Konzentration von Chemisorptionszentren wurde mit O_2 (16-21), NO (22), CO (23-24) und anderen Gasen untersucht.

Die Struktur von Co-Mo- oder Ni-Mo-Katalysatoren wurde in den letzten Jahren durch verschiedene Modelle beschrieben, welche den Katalysator im oxidierten und im sulfidierten Zustand beschreiben. Knözinger und Jeziorowski (57, 58) und Knözinger et al. (25-28) haben den oxidierten Zustand von Mo/Al_2O_3- und Ni-Mo/Al_2O_3-Katalysatoren untersucht. Bei Mo/Al_2O_3 finden sie, daß

i) die Adsorption von Molybdän während der Imprägnierung durch MoO_4^{2-}-Spezies erfolgt.

ii) die Wasserentfernung bei 120 °C und 500 °C zur Polymerisation von isolierten tetraedrischen Spezies durch Mo-O-Mo-Brücken führt unter Bildung einer zweidimensionalen Polymerstruktur.

Bei Ni-Mo/Al_2O_3 finden sie, daß die Ni^{2+}-Promotor-Ionen teilweise in der Molybdatschicht aufgenommen sind, wobei sie oktaedrische Plätze besetzen. Ein Teil des Ni ist allerdings in eine Spinellmatrix des Al_2O_3-Trägers eingebaut. In $NiAl_2O_4$ belegt Ni tetraedrisch und oktaedrisch koordinierte Plätze. Die Oberflächenzusammensetzung und Tiefenverteilung des Ni in der Molybdatphase und im Träger ist stark abhängig von der Kalzinierungstemperatur. Bei Kalzinierungstemperaturen kleiner als 500 °C findet man relativ viel oktaedrisch koordiniertes Ni. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur diffundiert Ni^{2+} aus der Molybdatphase ins Volumen des Trägers und verteilt sich dort auf Tetraeder- und Oktaederplätze. Lipsch und Schuit (29) und Schuit und Gates (4) nehmen an, daß nach der Sulfidierung die Molybdän-Monoschicht unverändert bleibt, außer daß bestimmte Sauerstoff-Anionen ausgetauscht werden. Voorhoeve und Stuiver (30) schlagen vor, daß eine Interkalation von Cobalt im Volumen von MoS_2 geschieht. Später schlugen Farragher und Cossee (31) und Farragher (32) vor, daß die Interkalation nicht im Volumen, sondern an der Kante des Kristalls stattfindet. Delmon et al. (33-37) meinen, daß die Aktivität des sulfidierten Katalysators in der Kontaktzone zwischen Co_9S_8- und MoS_2-Phasen begründet liegt. Topsoe et al. (38-41) finden die Co-Atome in einer Co-Mo-S-Phase, die Co, Mo und S in einer MoS_2-ähnlichen Struktur enthält.

Das Hauptziel der in dieser Arbeit untersuchten Mo- und Ni-Mo-Katalysatoren ist, mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden (IR, UV-VIS, gravimetrische Untersuchung) Koordinationszentren und aktive Zentren an der Oberfläche von Molybdatkatalysatoren zu charakterisieren. Ferner wurden auch der Einfluß der Herstellungsbedingungen des Katalysators untersucht. Es wurden Katalysatoren mit verschiedener Konzentration an Nickel und Molybdän hergestellt. Der Einfluß sowohl des pH-Wertes als auch der Reihenfolge der Imprägnierung des Katalysators wurden erforscht. Da die Katalysatoren unter Arbeitsbedingungen in reduzierter und sulfidierter Form vorliegen, wurden beide Zustände untersucht. Die Sulfidierung wurde unter statischen oder dynamischen Bedingungen am Beispiel einiger Katalysatoren durchgeführt, ferner wurde auch die Sulfidierung bei verschiedenen Temperaturen (nur an Mo11Al6) untersucht.

Die Dispersion der aktiven Komponenten bzw. die Dichte aktiver Zentren lassen sich prinzipiell mit Hilfe der selektiven Chemisorption von geeigneten Sondenmolekülen ermitteln. Die Untersuchung wurde an reduzierten und sulfidierten Katalysatoren durchgeführt.
Als Sondenmoleküle werden CO, NO, O_2 und in geringem Umfang NH_3 und H_2S eingesetzt, mit deren Hilfe Koordinationszentren in Form von Mo^{+x} (wobei $x \leq 4$ sein kann) und Ni^{2+} bzw. Ni^{o} abgetastet werden können.

2. Herstellung und Vorbehandlung der Katalysatoren

2.1. Herstellung der Katalysatoren

Als Träger wurde γ-Al_2O_3 verwendet, welches aus dem Hydroxid (Condea) durch 14stündiges Kalzinieren an Luft bei 750 °C erhalten wurde. Seine BET-Oberfläche wurde zu 185 m^2/g ermittelt.

Die Mo-Al-Katalysatoren wurden durch Imprägnierung des Trägermaterials mit einer wässerigen Lösung von $(NH_4)_6Mo_7O_{24}x4H_2O$ (Ammoniumparamolybdat = APM, Fluka puriss.) nach der sogenannten Porenfüllmethode hergestellt. Anschließend wurde 16 Stunden bei 120 °C getrocknet und zwei Stunden bei 500 °C kalziniert. Die APM-Lösung wurde so angesetzt, daß daraus ein Katalysator mit der gewünschten Molybdänkonzentration (3%, 11 % oder 12 %) entstand.

Zur Nomenklatur der Katalysatoren

MoXAlZ bezeichnet einen Katalysator, der X Gew. % MoO_3 bezogen auf das Katalysatorgesamtgewicht enthält und aus Lösung mit pH = Z hergestellt wurde.

NiYAlZ bezeichnet einen Katalysator, der Y Gew. % NiO bezogen auf das Katalysatorgesamtgewicht enthält und aus Lösung mit pH = Z hergestellt wurde.

NiYMoXAlZ beschreibt einen Katalysator, der zuerst mit APM mit

X Gew. % MoO_3 imprägniert, getrocknet und kalziniert wurde und dann mit $Ni(NO_3)_2$ entsprechend Y Gew. % NiO imprägniert, getrocknet und kalziniert wurde.

MoXNiYAlZ beschreibt einen Katalysator, der zuerst mit $Ni(NO_3)_2$ mit X Gew. % NiO imprägniert, getrocknet und kalziniert wurde und dann mit APM entsprechend X Gew. % MoO_3 imprägniert, getrocknet und kalziniert wurde.

Ni3Mo12Al und Ni12Mo3Al

Die Nickel-promotierten Katalysatoren wurden in zwei Stufen präpariert:

i) Imprägnierung des Trägers mit wäßriger Lösung von APM und anschließender thermischer Behandlung (Trocknen 16 Stunden bei 120 °C, Kalzinieren 2 Stunden bei 500 °C)

ii) Imprägnierung des in i) erhaltenen MoAl mit einer Nickelnitrat-Lösung (Merck, PA) und thermische Behandlung wie im ersten Schritt

Mo12Ni3Al und Mo3Ni12Al

Herstellung wie Ni-Mo-Al, jedoch in umgekehrter Imprägnierungsfolge.

Der pH-Wert der Molybdatlösung wurde mit geeigneter Konzentration von

NH_4OH oder H_3PO_4 eingestellt.

2.2. Verwendete Chemikalien und Gase

H_2	5.5 (99,9995 Vol %)	Linde
NO	2.8 (99,8 Vol %)	Linde
N_2	5.0 (99.9990 Vol %)	Linde
O_2	4.5 (99.995 Vol %)	Linde
CO	4.7 (99.997 Vol %)	Linde
H_2S/H_2	(10 % H_2S und 90 % H_2)	Linde
NH_3		
$(NH_4)_6Mo_7O_{24}x4H_2O$		Fluka (puriss.)
$Ni(NO_3)_2x6H_2O$		Merck (p.A.)
H_2S (C.P.-Mathenson-Gas)		J.T. Baker
$Al(OH)_3xH_2O$		Condea

3. Gravimetrische Untersuchung

3.1. Beschreibung der Apparatur

Die Oberfläche der Katalysatoren im oxidierten und reduzierten Zustand, der Verlauf des Reduktionsvorgangs und die Adsorption von CO und O_2 bei verschiedenen Temperaturen wurden mit einer Vakuum-Mikrowaage von Sartorius, Typ 4102, durchgeführt (eine ausführliche Beschreibung findet man in Lit. 42,43), die nach Vorstellungen von Gast (44) entwickelt worden ist. An den Enden des Waagebalkens, der durch ein Edelstahlgehäuse geschützt ist, hängen an einem 25 bzw. 40 cm

langen Quarzfaden je ein Waageschälchen aus Quarz, welche die Probe bzw. das Vergleichsgewicht enthalten. Um die Probe auf die gewünschte Temperatur zu bringen, benutzt man entweder einen regelbaren Ofen oder ein Dewargefäß, das mit einer Kältemischung oder mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird. Die Temperatur der Probe wird mit einem Ni-Cr-Ni-Thermoelement gemessen, welches unmittelbar unterhalb der Probe eingesteckt und an ein Millimultimeter (DMM 4021 Digital-Multimeter) angeschlossen wird. Mit 40 bzw. 70 cm langen Glasrohren, die unten geschlossen sind und von denen das Kürzere mit einem geerdeten Metallgespinst (als Faraday-Käfig) überzogen ist, trennt man die freihängenden Schälchen von der Umgebung ab. Der Waageraum kann mit einer Kombination aus Öldiffusions- und Rotationspumpe der Firma Balzers (Typ pV 52 H) bis zu einem Druck von 10^{-3} Torr evakuiert werden. Drücke unter 10 Torr werden an einem Druckmeßgerät der Firma Balzers PKG 010 abgelesen. Drücke oberhalb 1 bis 800 Torr werden über ein substanzunspezifisches Membranmanometer der Firma Pennwalt, Wallace und Tieman (0-800 Torr) gemessen, welches mit dem Adsorptionsraum verbunden wird. Alle Rohrzuleitungen, Tararaum und Edelstahlgehäuse werden mit einer Heizschlange auf etwa 323 K gehalten. Die Meßwerte sind insbesondere durch Ablese- und Meßungenauigkeiten behaftet. Der von Stübner (42) angegebene durchschnittliche Betrag dieser Fehler beläuft sich auf 2 %.

Da die Meßstelle des Thermoelements ca. 1 bis 1.5 cm vom Probenschälchen entfernt ist, dürfte die Ungenauigkeit der Temperaturangabe bei 2 K liegen.

Ein Blockschema der verwendeten Apparatur findet man in Abb. 1.

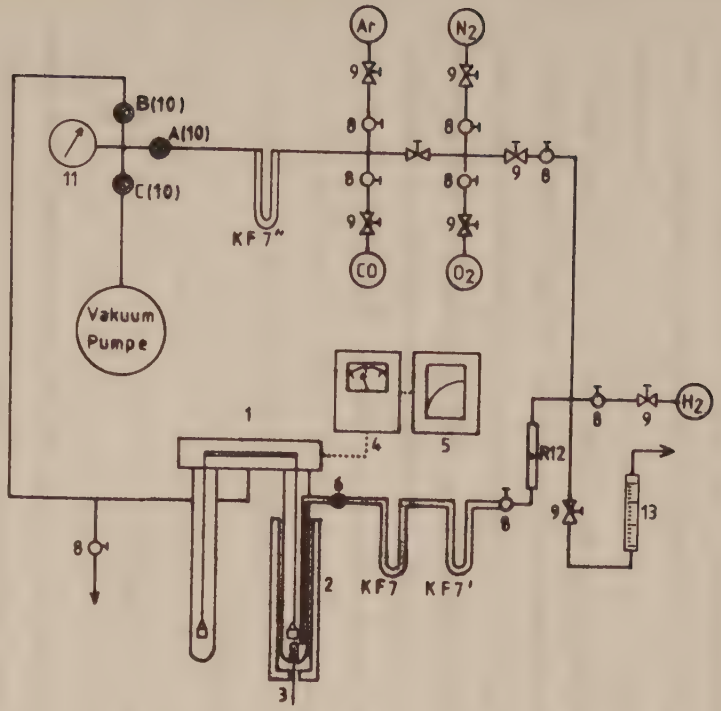


Abb. 1: Blockschema der Apparatur

1. Mikrowaage
2. Dewar bzw. Ofen
3. Thermoelement
4. Gewichtsanzeiger
5. Schreiber
6. Jounghahn
7. Kühlfalle mit Molekularsieb (KF7, Kfz' und KFz")
8. Absperrventil
9. Nadelventil
1o. Feinregulierventil (A,B und C)
11. Aneroidmanometer (o-8oo Torr)
12. Strömungsmesser (R12)
13. Seifenfilmströmungsmesser

Bei dynamischer Arbeitsweise können die Gase N_2, H_2 und O_2 durch das Rotameter R12 und die Kühlfallen KF7 und KF7' in das Probenrohr gelangen und von dort ins Freie. Zur Eichung des Rotameters wurde der Durchflußmesser 13 eingebaut, welcher von den Gasen durch entsprechende Stellung der jeweiligen Ventile durchströmt werden kann. Für die statische Adsorption von O_2, N_2 und CO existiert eine eigene Adsorptionsleitung. Die Gase strömen dabei durch die Kühlfalle KF7" bis zum Ventil A. Vor der Adsorption sind die Ventile A, B und C zunächst geschlossen. Dann wird A geöffnet, wodurch das zu adsorbierende Gas in das Manometer 11 gelangt. Ist der gewünschte Adsorptionsdruck erreicht, so wird A wieder geschlossen und B geöffnet, d.h. das vorgegebene Gasvolumen wird zur Probe geleitet. Während der Adsorption beobachtet man am Schreiber die Gewichtszunahme. Ist diese konstant über einen Zeitraum von 15 Minuten, so wird oben beschriebener Vorgang solange wiederholt, bis die Probe mit dem Adsorbat gesättigt ist.

3.2. Meßmethode

3.2.1. Sauerstoff-Behandlung

Die Sauerstoff-Behandlung wurde ein bis zwei Stunden bei 500 °C durchgeführt. Dabei sollen Verunreinigungen des Katalysators mit Kohlenstoff in Form von Kohlendioxid entfernt werden. Durch das anschließende Evakuieren bei dieser Temperatur wird außerdem Wasser abgepumpt. Die Sauerstoff-Behandlung und das Evakuieren werden solange durchgeführt, bis Gewichtskonstanz erreicht ist.

3.2.2. Wasserstoff-Behandlung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reduktion der verschiedenen Katalysatoren bei hoher Temperatur, nämlich 500 °C, im dynamischen System bei Atmosphärendruck eine Stunde durchgeführt. Wenn die Probe zur Adsorption von O_2 oder CO benutzt werden sollte, wurde die Reduktion bei 500 °C durchgeführt, solange bis der gewünschte Reduktionsgrad erreicht war.

Der Reduktionsgrad wird aus der Gewichtsabnahme des Katalysators berechnet, unter der Annahme, daß während der Reduktion Sauerstoff als Wasser entfernt wird, der Wasserverlust unter gleichzeitiger Reduktion des Molybdän-Valenzzustandes von Mo^{+6} zu Mo^{+4} abläuft und das gebildete Wasser nicht vom Träger festgehalten wird.

3.2.3. Sauerstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption

Vor dem Chemisorptionsvorgang wird der Katalysator solange in strömendem Wasserstoff bei 500 °C behandelt, bis der gewünschte Reduktionsgrad erreicht ist. Dann wird der Katalysator auf die gewünschte Chemisorptionstemperatur gebracht. Die O_2-Chemisorption wird bei -195 °C durchgeführt. So wird bei -195 °C eine erste Isotherme gemessen die aus Chemisorption (irreversible Adsorption) und Physisorption (reversible Adsorption) besteht. Anschließend wird eine Stunde bei -78 °C evakuiert, wobei der reversibel gebundene, physisorbierte Anteil an Sauerstoff entfernt wird. Dann wird unter Vakuum wieder auf -195 °C gekühlt und die zweite Adsorption aufgenommen, welche reine Physisorp-

tion beinhaltet. Aus der vertikalen Differenz der beiden Isothermen erhält man die Chemisorption. Die Differenz ist konstant über einen Druckbereich von $0.1 \leq p/p_o \leq 0.3$. Um die Menge von chemisorbiertem CO zu bestimmen, wird das gleiche Verfahren wie bei O_2-Adsorption angewandt. Die CO-Chemisorption wird bei Temperaturen von -195 °C, -78 °C, 0 °C und 20 °C untersucht.

3.2.4. BET-Oberfläche der Katalysatoren

3.2.4.1. BET-Theorie

Als ersten gelang es Brunauer, Emmett und Teller (45-48) eine für die praktische Anwendung geeignete Adsorptionsisotherme für die Mehrschichtenadsorption abzuleiten. Der große Nutzen der nach ihnen benannten BET-Isotherme liegt darin, daß man mit ihrer Hilfe die Oberfläche poröser Adsorbentien bestimmen kann.

Voraussetzung für eine zuverlässige Oberflächenbestimmung aus Adsorptionsmessungen ist die schichtweise Adsorption des Adsorptivs. Man geht von einer energetisch homogenen Adsorbensoberfläche aus und nimmt an, daß auf ihr ohne gegenseitige Wechselwirkung die Moleküle mit einer konstanten Adsorptionswärme q_1 adsorbiert werden. Jedes in der ersten Schicht adsorbierte Molekül dient wieder als ein mögliches Adsorptionszentrum für ein Molekül in der zweiten Schicht und so fort. Die Adsorptionswärme der in zweiter oder höherer Schicht adsorbierten Moleküle wird gleich der Kondensationswärme q_2 angenommen. Die Herleitung der Isothermengleichung kann über eine kinetische oder eine statistische Betrachtungsweise erfolgen, dennoch wollen wir hier

nur das Ergebnis zur Kenntnis nehmen.

$$\frac{p}{x(p_o - p)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C - 1}{x_m C} \left(\frac{p}{p_o} \right) \qquad (1)$$

Dabei steht C für

$$C = e^{(q_1 - q_2)/RT} \qquad (2)$$

wobei q_1 = Adsorptionswärme

q_2 = Kondensationswärme

p_o = Sättigungsdampfdruck des reinen Adsorptivs bei der Temperatur T_{N_2}

C = BET-Konstante

x = adsorbierte Menge

x_m = monomolekulare Belegung (Monoschichtmenge)

Kennt man den Platzbedarf eines adsorbierten Moleküls, etwa unter Annahme einer hexagonal dichtesten Packung der adsorbierten Teilchen und Berücksichtigung ihres Raumbedarfs im kristallisierten festen oder im flüssigen Zustand, so läßt sich über x_m die Gesamtoberfläche des Adsorbens berechnen (49).

$$S = \frac{x_m}{M} N A_m 10^{-20} \quad (m^2/g) \qquad (3)$$

Für viele Adsorbentien erfüllt Stickstoff die Voraussetzungen für eine zuverlässige Oberflächenbestimmung.

Es bedeuten

M = Molmasse des Stickstoffs

A_m = Platzbedarf des Adsorptivmoleküls (für N_2 = 16.2 A^2)

N = Loschmidt'sche Zahl

3.2.4.2. Meßmethode der BET-Oberfläche

Um die BET-Oberfläche zu bestimmen, wird die Probe auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 °K) abgekühlt. Nachdem der durch Druck- und Gewichtskonstanz angezeigte Gleichgewichtszustand erreicht ist, läßt man in den Probenraum eine dosierte Menge Stickstoff strömen. Der Adsorptionsvorgang ist dann abgeschlossen, wenn sich ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Weitere Stickstoffadsorptionen schließen sich bei verschiedenen Gasdrucken an.

3.3. Meßergebnisse und Diskussion der BET-Messungen

3.3.1. Vergleich bei unterschiedlichen Molybdänkonzentrationen

Die Oberfläche der Ni-Mo-Katalysatoren wurde vor und nach der Reduktion bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1-4 zusammengefaßt. Die Oberfläche des Trägers beträgt 185 m^2/g Al_2O_3. In den Tabellen 1-4 werden unpromotierte Molybdän-Katalysatoren und Nickel-promotierte Molybdän-Katalysatoren verschiedener Konzentrationen dargestellt. Zuerst betrachten wir im einzelnen die unpromotierten Mo-Katalysatoren.

So findet man, daß die Oberfläche des Trägers 185 m^2/g Al_2O_3 beträgt, während die Oberflächen vor der Reduktion bei Mo12Al6 145 m^2/g und bei Mo3Al6 169 m^2/g betragen. Die Werte zeigen, daß die Oberfläche des Katalysators mit zunehmender Molybdän-Konzentration kleiner wird.

Eine ähnliche Tendenz wird nach der Reduktion beobachtet. Die Reduktion wurde in strömendem Wasserstoff bei 500 °C eine Stunde durchgeführt, anschließend wurde eine Stunde bei 500 °C gepumpt. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Um dieses Verhalten zu erklären, schlagen wir folgende Betrachtungen vor:
Da die Oberfläche mit zunehmender Molybdän-Konzentration abnimmt, nehmen wir an, daß während der Imprägnierung und der darauffolgenden Kalzinierung kleine Poren des Trägers verstopft bzw. verengt werden, was zu kleinerer Oberfläche führt.

Tab.1. BET-Oberfläche von Träger und MoXAl6

Katalysator	Oberfläche (BET) Vor der Reduktion m^2/g	Nach der Reduktion m^2/g
γ - Al_2O_3	185	-
Mo3Al6	164	165
Mo12Al6	145	140
Mo11Al6	147	149

Gajardo et al. (50) finden auch, daß die BET-Oberfläche der SiO_2-getragenen Cobalt-Molybdän-Katalysatoren mit zunehmender Konzentration der aktiven Phase kleiner wird. Daraus schließen sie, daß eine Verstopfung kleiner Poren des Trägers zustande kommt.

Da nach der Reduktion die BET-Oberfläche beinahe gleichbleibt, nehmen wir an, daß die Katalysatoroberfläche fast unverändert bleibt. Es ist zu bemerken, daß BET-Untersuchungen früher zur Aufklärung und Unterstützung des Vorhandenseins einer Monoschicht (51-53), einer unterbrechenden Monoschicht (54) oder kleiner Kristallite (55,56) benützt wurden. So finden Liu und Weller (56), daß bei Molybdän-Katalysatoren im oxidierten Zustand die BET-Oberfläche pro g Katalysator verkleinert wird, während sie pro g Al_2O_3 fast unverändert bleibt, was gut zur Heranziehung des Monoschichtmodells paßt.

3.3.2. Vergleich bei unterschiedlichem pH-Wert

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgt auch bei verchiedenen pH-Werten. So werden in Tabelle 2 die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung für Mo(12) und Mo(3) bei Imprägnierung bei verschiedenen pH-Werten dargestellt.

In Tabelle 2 ist deutlich zu erkennen, daß die Präparation in alkalischer bzw. neutraler Lösung zu höheren BET-Oberflächen führt. Diese Tendenz ist besonders deutlich bei Katalysatoren mit kleinerer Molybdänkonzentration zu beobachten.

Tab.2. BET-Oberfläche von Träger und MoXAlZ

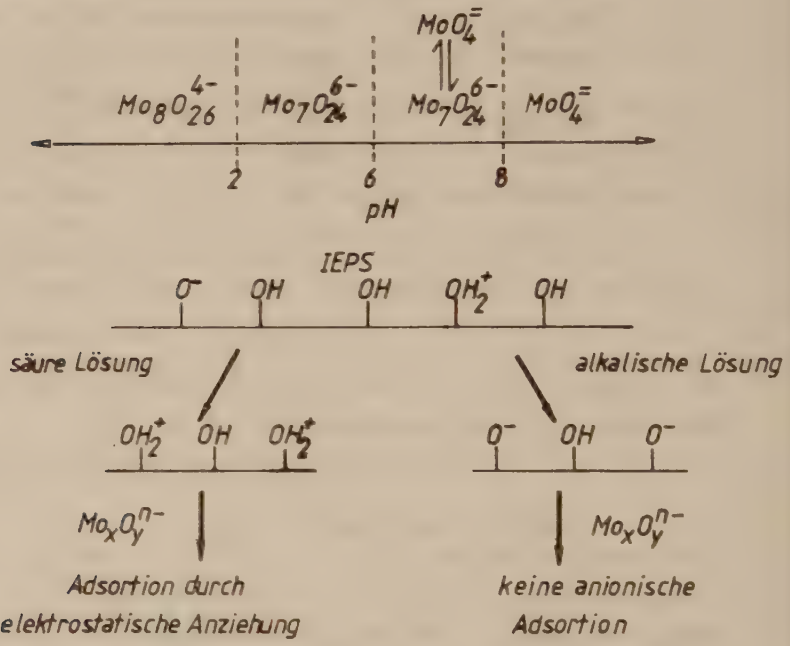
Katalysator	Oberfläche (BET) Vor der Reduktion m^2/g	Nach der Reduktion m^2/g
γ- Al_2O_3	185	-
Mo12Al1	135	130
Mo12Al6	145	140
Mo12Al11	140	135
Mo3Al1	150	140
Mo3Al6	169	165
Mo3Al11	175	174

Nach Aveston et al. (60), Kepert (61) und Tytko et al. (62) stellt sich in wässeriger Lösung ein Gleichgewicht ein (Gl. 4):

$$7\ MoO_4^{2-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4\ H_2O \qquad (4)$$

Demnach liegt bei pH 6 vorwiegend das Paramolybdation mit Mo in oktaedrischer Koordination vor, während bei pH 7 die monomere Spezies MoO_4^{2-} mit Mo in tetraedrischer Umgebung bevorzugt ist. Knözinger und Jeziorowski (57,58) haben durch Raman-spektroskopische Untersuchung gezeigt, daß bei Imprägnierung bei pH = 6 Paramolybdationen chemisorbiert sind, während bei pH = 11 nur die charakteristischen Banden des MoO_4^{2-}-Ions festgestellt wurden. Hall (59) hat den Einfluß des pH und der Molybdänkonzentration auf die Struktur von Mo-Al_2O_3-Katalysatoren untersucht. Hall findet eine Umsetzung von monomeren zu

polymeren Anionen, wenn der pH-Wert kleiner wird (Gl. 4). Die Änderung der Oberflächenladung des Oxides mit dem pH-Wert ober- und unterhalb des isoelektrischen Punktes (IEPS) und die überwiegend vorliegenden Molybdän-Spezies als Funktion des pH-Wertes wurden folgendermaßen beschrieben (63,64):



Schema 1

Hall findet, daß bei höherem pH-Wert die Adsorption tetraedrischer MoO_4^{2-}-Spezies, bei niedrigerem pH-Wert die Adsorption oktaedrischer $Mo_7O_{24}^{6-}$-Ionen überwiegt.

Bei unseren BET-Messungen finden wir, daß die Oberfläche bei niedrigerem pH-Wert kleiner wird. Da in diesem Bereich vorwiegend polymere Spezies gebildet werden, nehmen wir an, daß eine größere Verstopfung

der Poren eingetreten ist, welche zum Schrumpfen der Oberfläche führt. Es ist auch zu merken, daß nach der Reduktion eine ähnliche Tendenz beobachtet wird.

In Tabelle 3 werden die BET-Oberflächen von Ni-Mo-Katalysatoren dargestellt, wobei die NiO-Konzentration 3 %, die MoO_3-Konzentration 12 % beträgt.

Tab.3. BET-Oberfläche von Träger und Ni-Mo-Katalysatoren

Katalysator	Oberfläche (BET) Vor der Reduktion m^2/g	Nach der Reduktion m^2/g
$\gamma - Al_2O_3$	185	-
Ni3Mo12Al1	120	125
Ni3Mo12Al6	143	142
Ni3Mo12Al11	157	132
Mo12Ni3Al1	143	135
Mo12Ni3Al6	145	130
Mo12Ni3Al11	157	140

In Tabelle 4 werden Ni-Mo-Katalysatoren vorgestellt, deren Konzentration 3 % MoO_3 und 12 % NiO beträgt. Bei den in Tabelle 3 und 4 dargestellten Katalysatoren finden wir wieder (wenn auch nicht sehr ausgeprägt) eine Bestätigung dafür, daß die bei niedrigerem pH imprägnierten Katalysatoren die kleinere Oberfläche zeigen. So nehmen wir an, daß Ni in die Polymolybdat-Phase aufgenommen wird. Die Bildung

einer Nickelheteropolymolybdat-Phase wurde von verschiedenen Autoren vorgeschlagen (25). Es ist so zu erwarten, daß die Entstehung der polymeren Nickel-Molybdän-Phase bei pH = 1 bevorzugt wird.

Tab.4. BET-Oberfläche von Ni-Mo-Katalysatoren

Katalysator	Oberfläche (BET) Vor der Reduktion m^2/g	Nach der Reduktion m^2/g
$\gamma - Al_2O_3$	185	-
Ni12Mo3Al1	125	129
Ni12Mo3Al6	135	130
Ni12Mo3Al11	130	125
Mo3Ni12Al1	125	120
Mo3Ni12Al6	130	128
Mo3Ni12Al11	132	130

3.4. Reduktionsmessungen

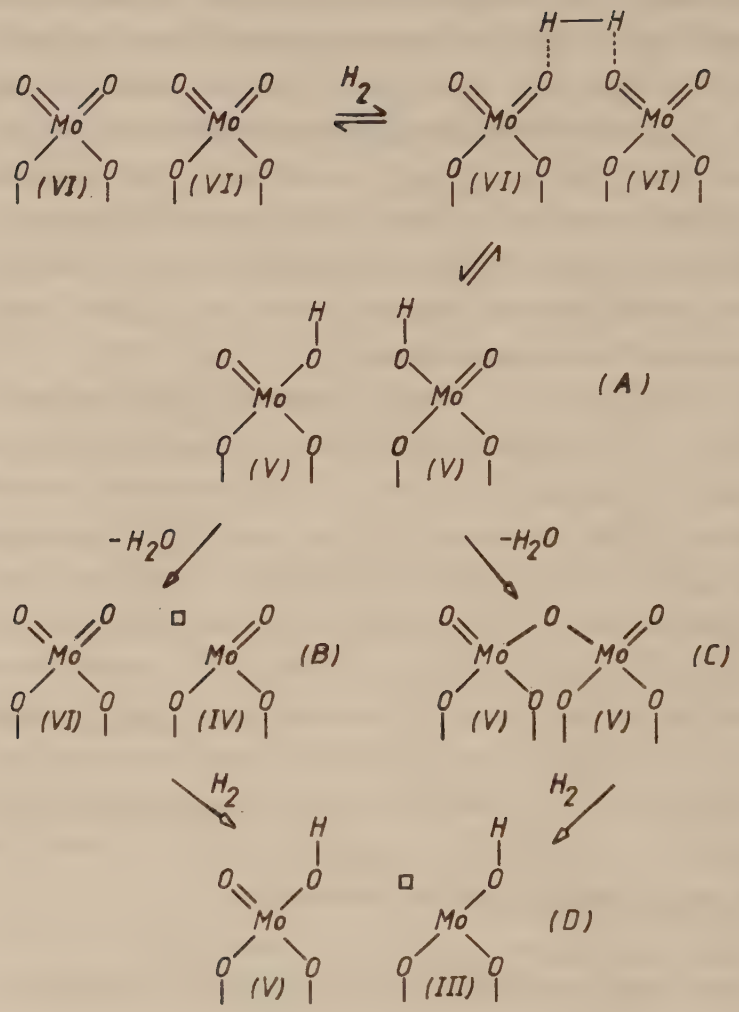
3.4.1. Literaturüberblick

Massoth (65) und Massoth und Hall (66) führten dynamische Reduktionsstudien bei Atmosphärendruck u.a. an Al_2O_3-getragenen Molybdatkatalysatoren durch. Ihren Ergebnissen zufolge ist für eine Vervollständigung der langsam verlaufenden Reaktion bei 400 bis 500 °C eine Reduktionszeit von mehr als acht Stunden erforderlich. Durch ESR-Experimente wiesen sie die Bildung von Mo^{5+} in kleinen Konzentrationen

nach, die mit zunehmender Reduktionstemperatur abnimmt. Die Mo^{5+}-Entstehung berücksichtigten sie jedoch nicht bei der Bestimmung des Reduktionsgrades. Bei hohen Reduktionstemperaturen werden noch niedrigere Valenzzustände als das Mo^{4+} erwartet. Der Wasserstoff wird nicht nur zur Sauerstoff-Entfernung und damit zur Bildung eines aktiven Zentrums für die Adsorption verbraucht, sondern auch für die gleichzeitig ablaufende reversible und irreversible Adsorption von Wasserstoff. Während der reversibel gebundene Wasserstoff beim an die Reduktion anschließenden Evakuieren verschwindet, bleibt der irreversibel adsorbierte Anteil am Katalysator gebunden.

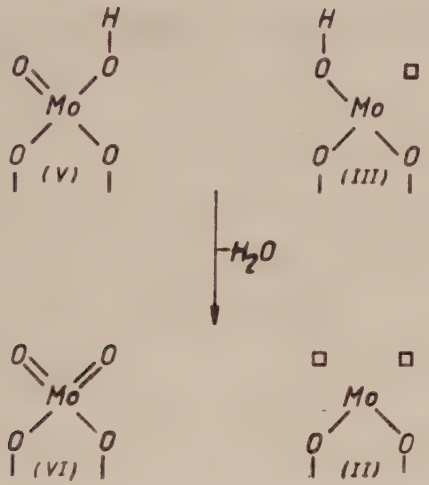
Die Autoren schlugen den in Schema 2 dargestellten Reaktionsmechanismus vor. Die einleitende Wasserstoff-Chemisorption wird gefolgt von einem Elektronentransfer zum Mo(IV), wobei Mo(V) und eine OH-Gruppe gebildet werden (A). Dieser Schritt ist vermutlich im Gleichgewicht und kann als reversibel adsorbierter Wasserstoff erklärt werden. Dehydroxylierung führt zu Mo(IV) (B) oder zu einem Mo(V)-Paar (C). Von speziellem katalytischem Interesse ist die weitere Hydrogenierung der Strukturen (B) und (C), welche zu einem Zentrum mit Leerstelle führen kann. Die Leerstelle ist von zwei benachbarten OH-Gruppen umgeben. Dafür wurde eine zu (D) ähnliche, jedoch nicht identische Struktur von Lipsch und Schuit (29) vorgeschlagen, welche als aktives Zentrum für die Thiophen-Hydrodesulfurierung angenommen wird.

Kürzlich versuchten Valyon und Hall (67) durch O_2- und NO-Chemisorption und IR-Untersuchungen zu klären, wie NO auf reduzierten und sulfidierten Mo/Al-Katalysatoren vorliegt. So schlagen sie vor, daß die



Schema 2

aktiven katalytichen Zentren, die verglichen mit der gesamten Molybdänkonzentration in relativ kleiner Anzahl vorhanden sind, möglicherweise aus Mo^{2+} bestehen.



Schema 3

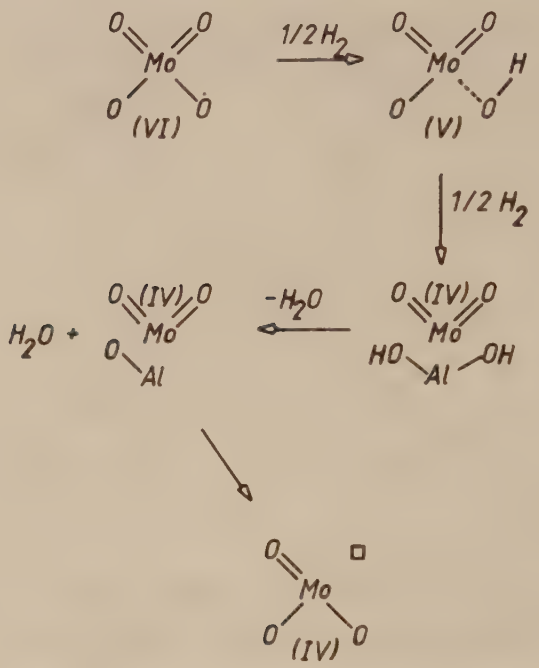
Millman et al. (125) meinen,daß der Angriff von H_2 an Sauerstoff-Atome nicht wie in Schema 2 verläuft, sondern wie in Schema 4 an Sauerstoff-Atomen, welche an die Oberfläche gebunden sind (Schema 4).

Durch ESCA wurde an $CoMo/Al_2O_3$- (68) und MoO_3/Al_2O_3-Katalysatoren (69,70) die gleichzeitige Existenz von Mo(VI), Mo(V) und Mo(IV) nachgewiesen. Demzufolge schlagen Ratnasamy et al. (71) das Bestehen dreier verschiedener Spezies an der Oberfläche des oxidierten Katalysators vor:

i) Eine tetraedrische Mo-Spezies (Struktur ähnlich wie Al_2MoO_4)

ii) Eine oktaedrische Mo-Spezies, die reduzierbar ist.

iii) Eine leicht reduzierbare Spezies von MoO_3



Schema 4

Gajardo, Grange und Delmon (72) haben Reduktionsuntersuchungen an getragenen Co-Mo-Katalysatoren und ungetragenen MoO_3, Co_3O_4 und b-$CoMoO_4$ durchgeführt. Bei $MoO_3$14,8/Al_2O_3 finden sie, daß:

i) bei getragenen Katalysatoren die Reduktion bei niedrigerer Temperatur als bei ungetragenem MoO_3 beginnt (65)

ii) bei Katalysatoren mit höherer Cobalt-Konzentration T_s

(Temperatur, bei der die Reduktion anfängt) fast dieselbe bei getragenen Co-Mo Katalysatoren wie bei Volumen-Co_3O_4 ist.

iii) bei Katalysatoren mit mittlerer Cobalt-Konzentration eine starke Wechselwirkung zwischen Cobalt und Molybdän stattfindet.

Gajardo et al. meinen, daß sich Mo(VI) an tetraedrischen Plätzen befindet. Sie nehmen an, daß die Sauerstoff-Atome, die an Molybdän gebunden sind, verschiedene Reaktivität aufweisen und nach kurzer Reduktionsdauer die Oberfläche hoch heterogen wird.

Hall (59) führte eine ausführliche Arbeit durch, in der die Katalysatorherstellung durch die Gleichgewichtsadsorption bei verschiedenem pH erfolgt. Bei TPR-Untersuchungen findet er zwei Maxima, welche auf mindestens zwei Reduktionsschritte hinweisen. Hall schlägt auch das Vorhandensein zweier ungleichartiger Spezies vor:

i) Mo(VI) in tetraedrischer Umgebung, welches nur in kleinen Konzentrationen vorhanden ist und schwer reduziert wird,

ii) Mo(VI) in oktaedrischer Umgebung, welches die Hauptspezies bildet und leichter als Mo(t) reduziert wird.

Er beschreibt die Katalysatoren als kleine Inseln mit sieben oder mehr Molybdänatomen und vielleicht zwei Schichten dick. Der Zusammenhang zwischen Anionadsorption und pH wurde in Abschnitt 3.3.2. beschrieben (57-59). Sontag et al. (73) finden, daß die Reduktion langsamer an getragenen Molybdän-Katalysatoren als bei MoO_3 verläuft, welches auf starke Wechselwirkung zwischen Träger und Molybdänoxid zurückgeführt

wird. Die Reduktion in H_2 an nicht getragenem MoO_3 verläuft zu MoO_2 bei 480-600 °C und zum Molybdänmetall bei 650-800 °C (74).

Viele Autoren (65) behaupten, daß die Reduktion nicht bei MoO_2 gestoppt wird, sondern weiter zu niedrigeren Oxidationszuständen verläuft (67), und es wurde beobachtet, daß die Reduktion auch nach zwei Tagen noch weiterläuft (75). Ratnasamy und Knözinger (76) haben die Rolle des Cobalt-Promotors untersucht und finden eine trigonale Koordination für Cobalt, welche nur in Gegenwart von Molybdän gefunden wird.

Chung und Massoth (77) untersuchten auch die Einwirkung von Co auf die Struktur von Co-Mo/Al_2O_3-Katalysatoren. Sie finden, daß die Imprägnierung von Co/Al_2O_3-Katalysatoren mit Mo die Co- und Mo-Phase fast unverändert läßt (jedoch wird der neue Mo-Co/Al_2O_3-Katalysator leichter reduziert), während die Addition von Co auf Mo/Al_2O_3 eine Wechselwirkung zwischen Co und Mo hervorruft. Bei koimprägnierten Katalysatoren wurde Volumen-$CoMoO_4$ nachgewiesen. Durch Raman-Spektroskopie stellen auch Wang et al. (64) fest, daß bei pH 8 kleine Cluster oder Inseln von sieben oder mehr Mo^{6+} nach der Kalzinierung entstanden sind. Ein Teil des Trägers bleibt unbedeckt, während bei pH 8 und Molybdänkonzentrationen 2 % kleine Mengen tetraedrisch koordinierter, monomerer Spezies die Hauptspezies bilden. Knözinger und Jeziorowski (57,58) finden durch Raman-spektroskopische Untersuchung, daß die Spektren von getragenen Molybdän-Katalysatoren ähnlich den Spektren polymerer Spezies sind. Jeziorowski et al. (28) führten eine Untersuchung an Ni-Mo/Al_2O_3 Katalysatoren mit Hilfe von ISS-, Raman- und diffuser Reflexionsspektroskopie durch. Sie schlossen daraus

folgendes:

i) Bei Kalzinierungstemperaturen T = 497 °C wird die Molybdatoberflächenschicht inhomogen und besteht aus Bereichen mit gemeinsamen Kanten, welche aus oktaedrischen MoO_6-Schichten bestehen. Diese Strukturen sind ähnlich den Poly- oder Heteropolymolybdaten. Neben diesen Bereichen findet man unbedeckte Al_2O_3-Trägeroberfläche.

ii) bei Kalzinierungstemperaturen oberhalb 597 °C ergibt sich eine Dispersion der Molybdate auf der Trägeroberfläche und es entsteht wahrscheinlich eine zweidimensionale Monoschicht aus MoO_6-Oktaedern, die über gemeinsame Kanten verknüpft sind.

iii) Die Ni^{2+}-Promotor-Ionen sind teilweise in der Molybdatschicht aufgenommen, wobei sie oktaedrische Plätze besetzen.

iv) Die Ni^{2+}-Verteilung zwischen Molybdatschicht und Trägerspinell hängt sehr stark von der Imprägnierungsreihenfolge (29), Kalzinierungszeit (27) und Kalzinierungstemperatur ab.

Dufresne et al. (78) untersuchten Ni-Mo/Al_2O_3-Katalysatoren mit Hilfe von XPS- und Raman-Spektroskopie. Bei niedriger Ni-Konzentration sind:

i) Ni- und Mo-Spezies auf dem Träger als unabhängige zweidimensionale $NiAl_2O_4$- und Polymolybdat-Schicht gleichmäßig verteilt. Ähnliches Verhalten wurde von anderen Autoren bei Co-Mo/Al_2O_3-Katalysatoren festgestellt (79-81).

ii) Ni^{2+}-Ionen sind auch teilweise in der Molybdatschicht zu finden. Bei höherer Ni-Konzentration entstehen $NiMoO_4$-Spezies (Mo in tetraedrischer Umgebung).

Houalla et al. (82) untersuchten die Wirkung von Imprägnierungs-pH auf die HDS-Aktivität und Oberflächenstruktur an Mo/Al_2O_3-Katalysatoren. Eine höhere HDS-Aktivität wurde bei niedrigem Imprägnierungs-pH festgestellt. Sie finden auch eine höhere Molybdän-Dispersion bei niedrigem Imprägnierungs-pH (83).

3.4.2. Experimentelle Ergebnisse

3.4.2.1. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge der Katalysatoren auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren (pH = 6)

Abbildung 2 zeigt den beobachteten Gewichtsverlust pro Gramm Katalysator für die als Referenz benutzten Katalysatoren Ni3Al6 und Mo12Al6 und für die zwei NiMo-Katalysatoren Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6. In Tabelle 5 werden die Reduktionsergebnisse dieser Verbindungen zusammengefaßt. In der zweiten Spalte ist die Temperatur T_R, bei der die Reduktion beginnt, aufgeführt. Die theoretischen Gewichtsverluste pro Gramm Katalysator ΔG_{th} werden in Spalte 3 und 4 dargestellt, unter der Annahme, daß Ni^{2+} zu Ni^{o} und Mo^{6+} zu Mo^{4+} quantitativ reduziert werden. Wie man in Abb. 2 sehen kann, bleibt der G-Wert bei der Temperaturgrenze von 500 °C nicht unverändert, sondern er wird noch bei konstanter Temperatur (500 °C) größer. Diese Tendenz wird noch mehrere Stunden beobachtet und ein konstantes Gewicht wurde nicht erreicht.

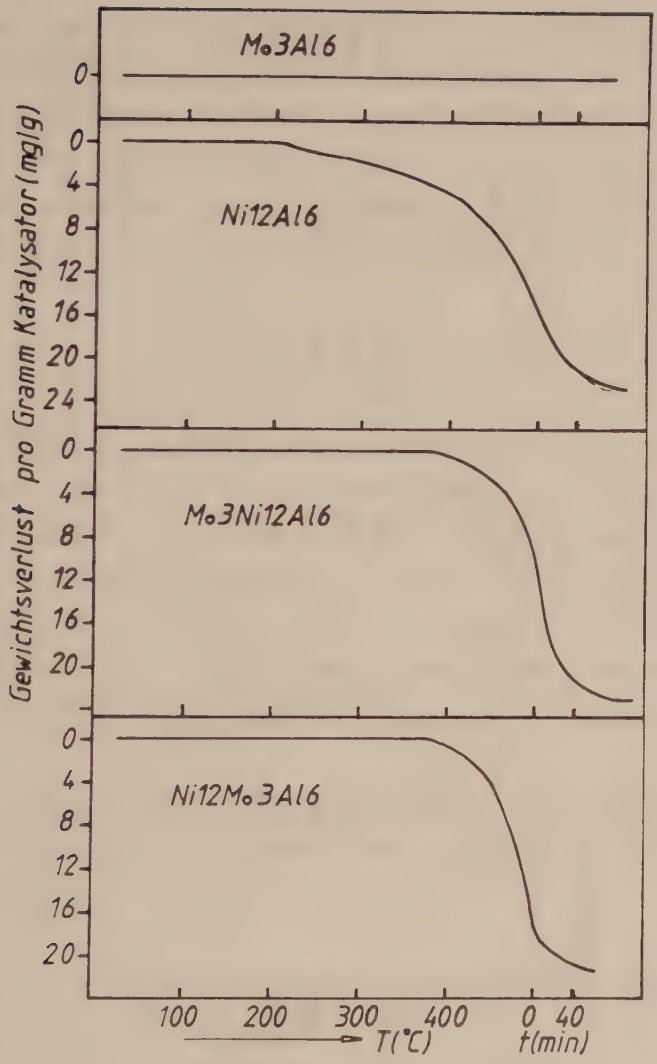


Abb.2. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Ni-, Mo- und NiMoAl6 Katalysatoren

Tab.5. Gravimetrische Reduktionsergebnisse [a)]

Probe	T_R(°C)	ΔG^{Ni}_{th} ($Ni^{2+} \longrightarrow Ni^{0}$)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \longrightarrow Mo^{4+}$)	ΔG^{500}_{exp}	α^{500}	ΔG^{h}_{exp}	α_h
Ni3Al6	355/475	6.43	-	2.43	0.378	4.29	0.667
Mo12Al6	425	-	13.34	7.87	0.590	10.13	0.759
Mo12Ni3Al6	387	6.43	13.34	10.39	0.526	15.77	0.798
Ni3Mo12Al6	325	6.43	13.34	12.24	0.619	17.44	0.882

a) Gewichtsverlust ΔG wird pro Gramm Katalysator angegeben (mg/g)

Aus diesem Grund werden in Tabelle 5 der experimentelle Gewichtsverlust ΔG_{exp}^{500} und der entsprechende Reduktionsgrad α^{500} bei Erreichen der Grenztemperatur von 500 °C angegeben. Außerdem werden in Spalte 7 und 8 der Tabelle 5 die analogen Werte ΔG_{exp}^{h} und α_h angegeben, die nach einstündiger isothermer Reduktion bei 500 °C errechnet wurden. Der Reduktionsgrad wird folgendermaßen definiert:

$$\alpha = \frac{\Delta G_{exp}}{\Delta G_{th}^{Ni} + \Delta G_{th}^{Mo}} \qquad (5)$$

Die Reduktion von Ni3Al6 findet in zwei Stufen statt. Die erste Stufe beginnt bei ca. 355 °C und die zweite Stufe bei ca. 475 °C . Der Reduktionsgrad von Ni steigt nicht über 70 % unter den gewählten Standard-Bedingungen. Ein höherer Reduktionsgrad (88.2 %) wurde bei Ni3Mo12Al6 erreicht. Bei Mo12Al6 wird eine kleine Gewichtsänderung zwischen ca. 300 °C und 425 °C und zwischen ca. 425 °C und 500 °C eine große Gewichtsänderung beobachtet. Als T_R wurde 425 °C gewählt.

3.4.2.2. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolgen auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren (pH = 1)

Abbildung 3 zeigt den beobachteten Gewichtsverlust pro Gramm Katalysator für den als Referenz benutzten Mo12Al1-Katalysator (Wegen der Ni-Ausfällung bei pH = 1 wurde kein Ni3Al1 hergestellt.) und für die zwei NiMo-Katalysatoren Ni3Mo12Al1 und Mo12Ni3Al1. In Tabelle 6 werden die Reduktionsergebnisse dieser Verbindungen zusammengefaßt. Nach einstündiger isothermischer Reduktion von Ni3Mo12Al1 bei 500 °C ist ein maximaler Wert für den Reduktionsgrad (α_h = 80.3) erreicht, während bei

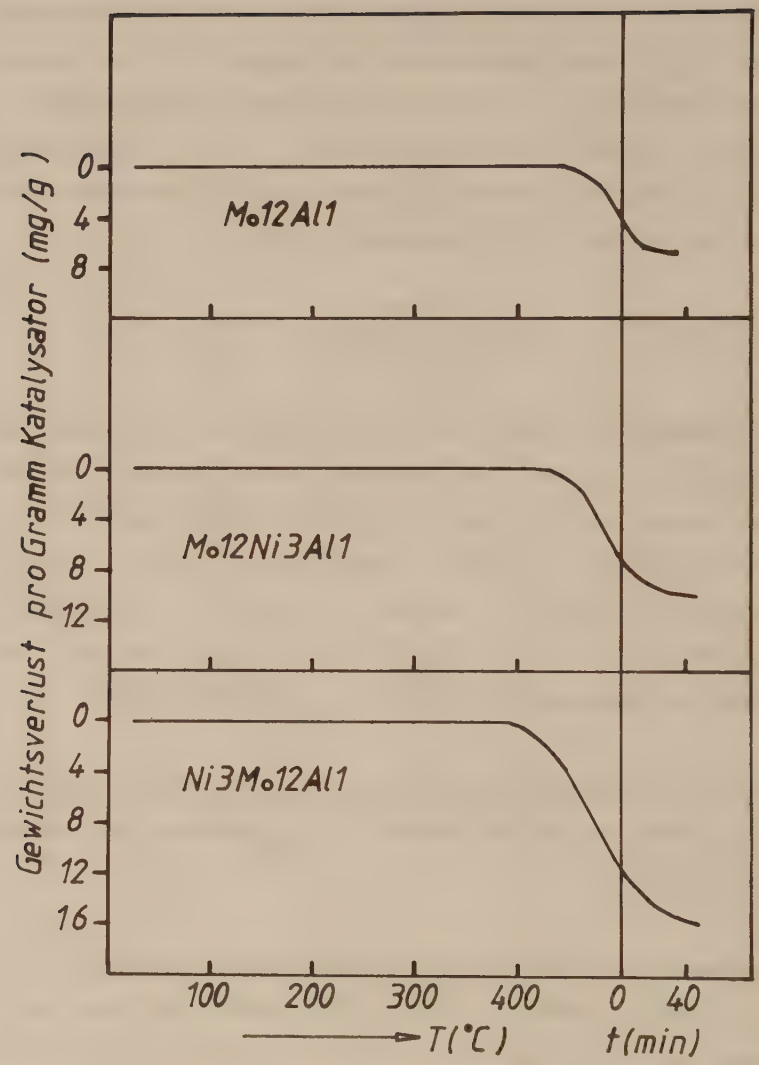


Abb.3. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Mo- und NiMoAl1-Katalysatoren

Mo12Ni3Al1 α_h = 50.6 und bei Mo12Al1 α_h nur 47.0 % beträgt.

3.4.2.3. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren (pH = 11)

Die thermogravimetrische Reduktionsuntersuchung an NiMo-Katalysatoren wird in Abb. 4 dargestellt. Hier wurde Mo12Al11 als Referenz benutzt. Der nach einstündiger isothermer Reduktion erhaltene Reduktionsgrad zeigt folgende Tendenz:

α_h (Ni3Mo12) > α_h (Mo12Ni3) > α_h (Mo12)

In Tabelle 7 werden die Reduktionsergebnisse zusammengefaßt.

3.4.2.4. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes des pH-Wertes der Imprägnierung auf die Reduktion von Al_2O_3-getragenen Ni3Mo12-Katalysatoren

Der Einfluß des Imprägnierungs-pH-Wertes wurde durch thermogravimetrische Reduktionsmessungen an unpromotierten und promotierten Mo-Katalysatoren untersucht. Die Ergebnisse der Reduktionsuntersuchung wurden in Tabelle 8 zusammengestellt. Bei unpromotierten Katalysatoren findet man niedrigere T_R-Werte und höhere Reduktionsgrade (α_h = 0.759) bei pH = 6. Bei pH = 11 wurde ein Reduktionsgrad α_h von nur 0.294 gemessen. Bei Ni-promotierten Katalysatoren unterscheidet man zwei Gruppen. In der ersten Gruppe finden wir die Katalysatoren, die zuerst mit Molybdän imprägniert wurden. Bei pH = 6 wurden die niedrigsten T_R-Werte und die höchsten Reduktionsgrade α_h gemessen. Obwohl bei pH = 11 ein niedrigerer T_R-Wert als bei pH = 1 gemessen wurde, wurde ein höherer Reduktionsgrad α_h bei pH = 1 als bei pH = 11 erreicht.

Tab.6. Gravimetrische Reduktionsergebnisse [a)]

Probe	T_R(°C)	ΔG^{Ni}_{th} ($Ni^{2+} \longrightarrow Ni^{o}$)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \longrightarrow Mo^{4+}$)	ΔG^{500}_{exp}	α^{500}	ΔG^{h}_{exp}	α_h
Mo12Al1	455	-	13.34	3.88	0.250	6.28	0.470
Mo12Ni3Al1	435	6.43	13.34	7.39	0.374	10.01	0.506
Ni3Mo12Al1	407	6.43	13.34	10.03	0.507	14.73	0.745

a) Gewichtsverlust ΔG wird pro Gramm Katalysator angegeben (mg/g)

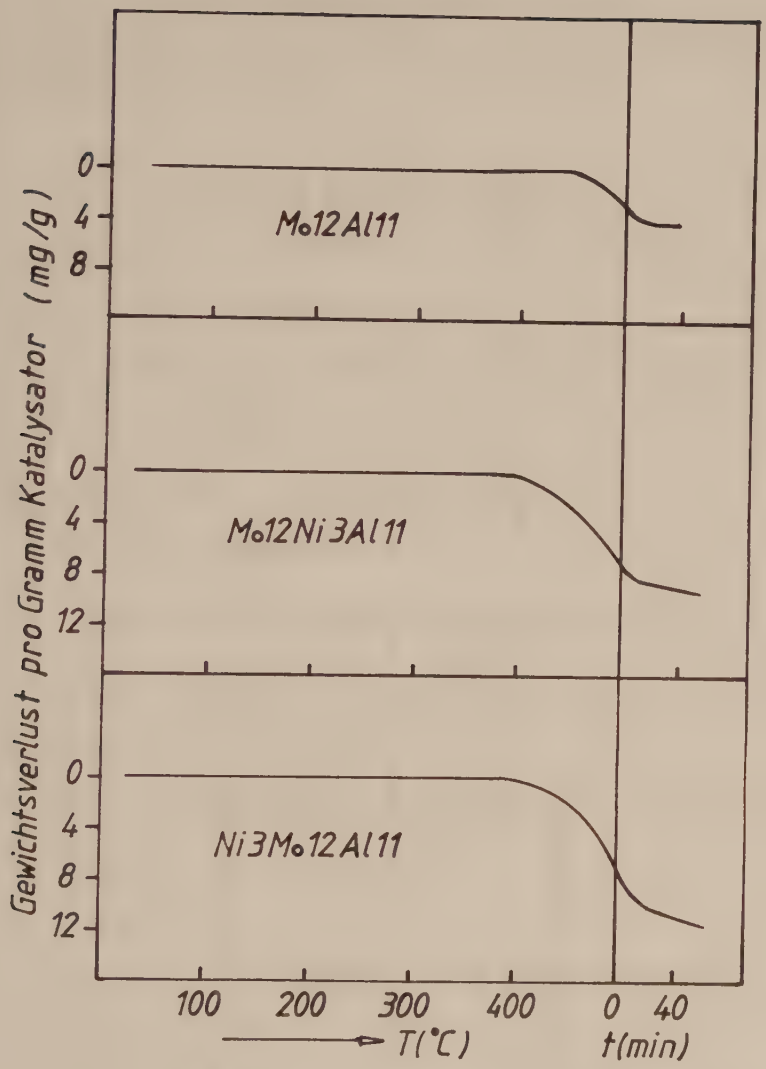


Abb.4. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Mo- und NiMoAl11-Katalysatoren

Tab.7. Gravimetrische Reduktionsergebnisse [a)]

Probe	T_R(°C)	ΔG^{Ni}_{th} ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{o}$)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$)	ΔG^{500}_{exp}	α^{500}	ΔG^{h}_{exp}	α_h
Mo12Al11	455	-	13.34	2.14	0.161	3.92	0.294
Mo12Ni3Al11	395	6.43	13.34	5.83	0.295	8.32	0.421
Ni3Mo12Al11	390	6.43	13.34	8.00	0.405	10.725	0.543

a) Gewichtsverlust ΔG wird pro Gramm Katalysator angegeben (mg/g)

3.4.2.5. Thermogravimetrische Untersuchung des Effektes der Imprägnierungsreihenfolge auf die Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysalysatoren bei pH = 1, 6 und 11

Die Abbildungen 5.6 und 7 zeigen den beobachteten Gewichtsverlust bei der Reduktion an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren bei pH 6, 1 und 11 als Funktion der Temperatur. In Tabelle 9 werden die Reduktionsergebnisse dieser Verbindungen zusammengefaßt. Als Referenz wurden Ni12Al6 und Mo3Al1,6,11 verwendet. Bei pH = 6 wurde ein höherer Reduktionsgrad bei Mo3Ni12Al6 erreicht, während bei pH = 1 und pH = 11 der Reduktionsgrad bei Katalysatoren größer wird, die am Ende mit $Ni(NO)_3$ imprägniert wurden. Die Katalysatoren , die am Ende mit $(NH_4)_6Mo_7O_{24}x4H_2O$ imprägniert wurden, zeigen den höheren T_R-Wert.

3.4.2.6. Thermogravimetrische Reduktionsuntersuchung an Mo11Al6

Da Mo11Al6 der am meisten untersuchte Katalysator unserer Serie war, beschreiben wir ihn immer getrennt.

In Abb. 8 werden bei der Reduktion von Mo11Al6 vier verschiedene Bereiche beobachtet (wie bei Mo12Al6).

I) Von Raum-Temperatur bis 300 °C wird keine Gewichtsänderung beobachtet.

II) Von 300 °C bis 425 °C wird eine kleine Gewichtsänderung bemerkt.

III) Zwischen 425 °C und 500 °C wird die Gewichtsänderung sehr ausgeprägt.

IV) Isothermer Bereich, in dem die Probe bei 500 °C eine Stunde gehalten wurde. Am Ende der Erhitzungszeit wird noch kein konstantes Gewicht erreicht. Die Ergebnisse der Reduktion sind in Tab. 10 zusammengefaßt.

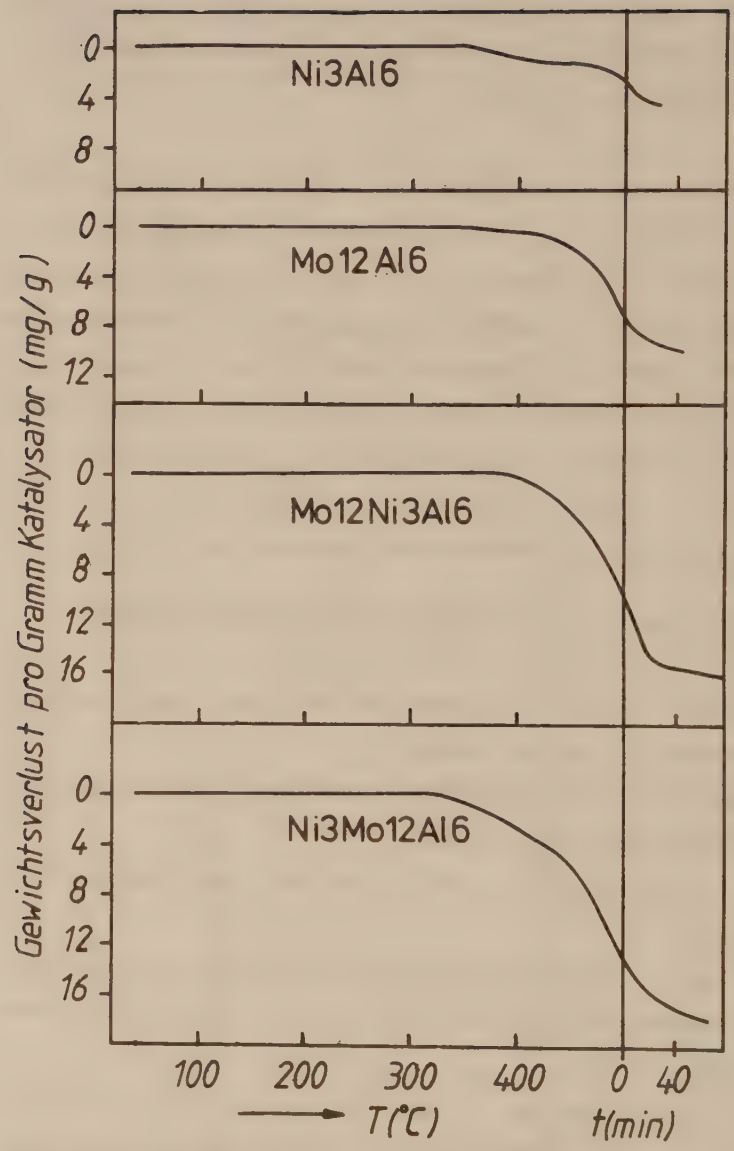


Abb.5. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Mo-, Ni- und NiMoAl6- Katalysatoren

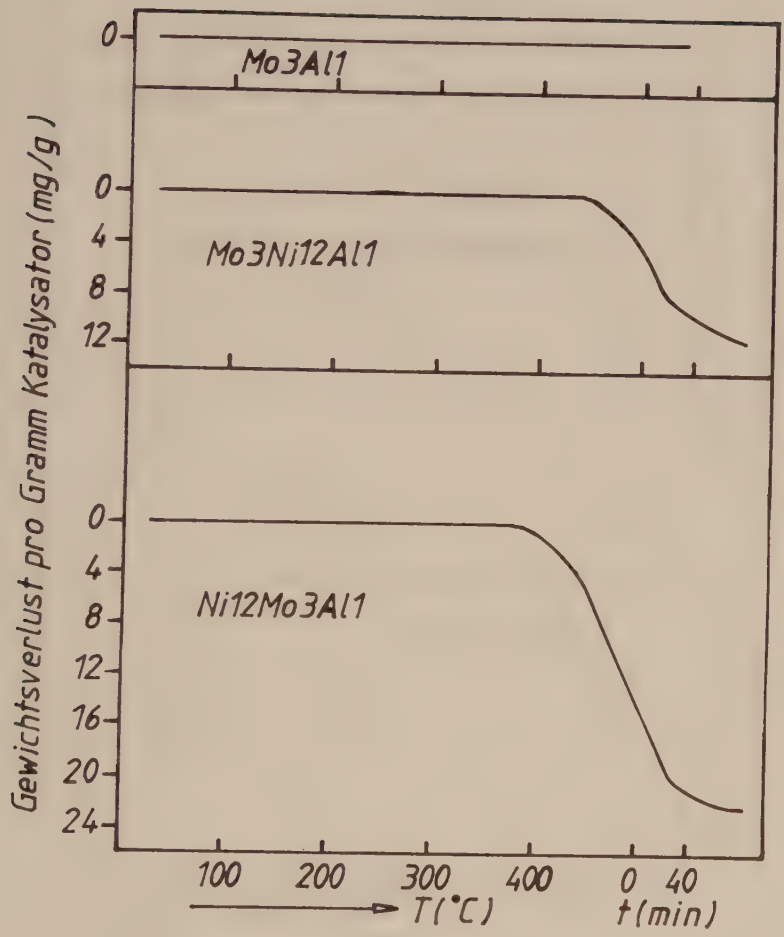


Abb.6. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Mo- und NiMoAl1-Katalysatoren

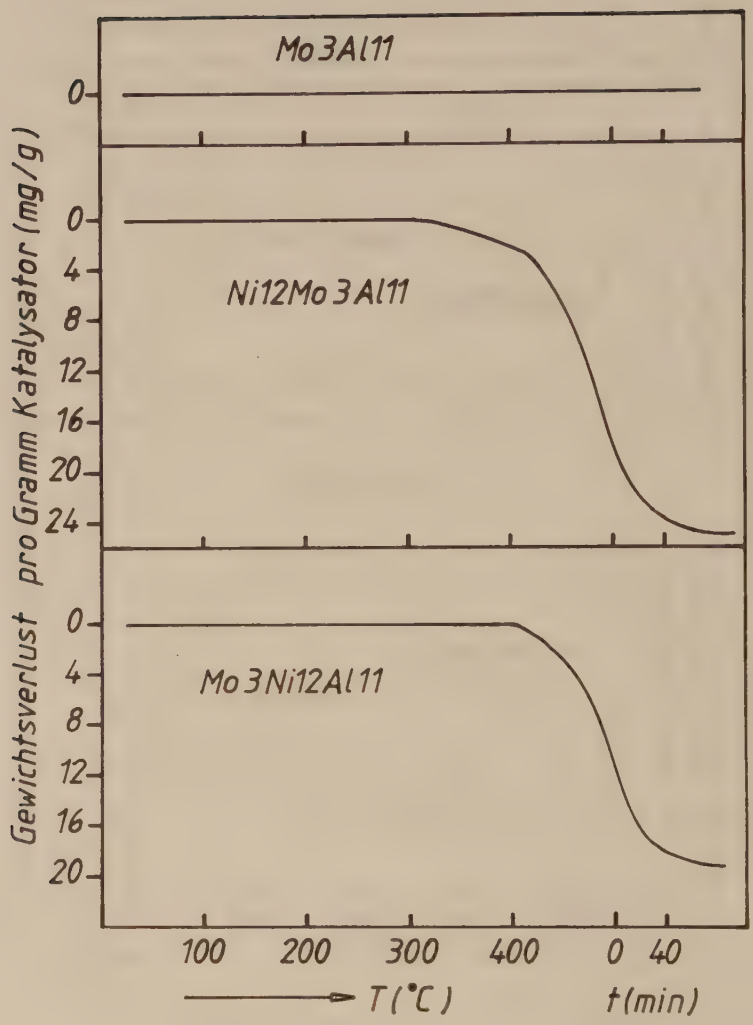


Abb.7. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Mo- und NiMoAl11-Katalysatoren

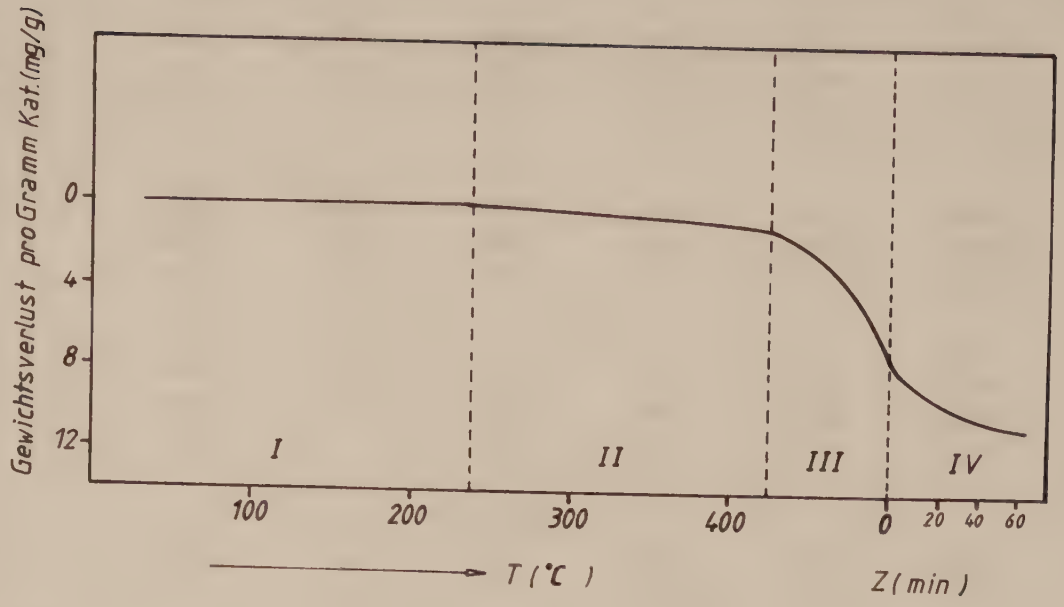


Abb.8. Thermogravimetrische Wasserstoff-Reduktion von Mo11A16

Tab.8. Gravimetrische Reduktionsergebnisse [a)]

Probe	T_R(°C)	ΔG^{Ni}_{th} ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^{o}$)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$)	ΔG^{500}_{exp}	α^{500}	ΔG^{h}_{exp}	α_h
Mo12A11	455	-	13.34	3.88	0.250	6.28	0.470
Mo12A16	425	-	13.34	7.87	0.590	10.13	0.759
Mo12A111	455	-	13.34	2.14	0.161	3.92	0.294
Ni3Mo12A11	407	6.43	13.34	10.03	0.507	14.73	0.745
Ni3Mo12A16	325	6.43	13.34	12.24	0.619	17.44	0.882
Ni3Mo12A111	390	6.43	13.34	8.00	0.405	10.725	0.543
Mo12Ni3A11	435	6.43	13.34	7.39	0.374	10.01	0.506
Mo12Ni3A16	387	6.43	13.34	10.39	0.526	15.77	0.798
Mo12Ni3A111	395	6.43	13.34	5.83	0.295	8.32	0.421

a) Gewichtsverlust ΔG wird pro Gramm Katalysator angegeben (mg/g)

Tab.9. Gravimetrische Reduktionsergebnisse [a)]

Probe	T_R(°C)	ΔG^{Ni}_{th} ($Ni^{2+} \rightarrow Ni^0$)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$)	ΔG^{500}_{exp}	α^{500}	ΔG^{h}_{exp}	α_h
Ni12Al6	200	25.62	-	14.05	0.548	22.642	0.884
Mo3Al6	-	-	3.33	-	-	-	-
Mo3Ni12Al6	387	25.62	3.33	6.75	0.233	22.976	0.794
Ni12Mo3Al6	385	25.62	3.33	16.84	0.582	21.189	0.732
Mo3Al1	550(?)	-	3.33	-	-	0.187	0.056
Mo3Ni12Al1	438	25.62	3.33	4.79	0.165	10.544	0.364
Ni12Mo3Al1	385	25.62	3.33	14.05	0.485	20.533	0.709
Mo3Al11	-	-	3.33	-	-	-	-
Mo3Ni12Al11	390	25.62	3.33	10.93	0.378	19.535	0.675
Ni12Mo3Al11	373	25.62	3.33	16.22	0.560	24.363	0.842

a) Gewichtsverlust ΔG wird pro Gramm Katalysator angegeben (mg/g)

Tab.10. Gravimetrische Reduktionsergebnisse [a)]

Probe	T_R(°C)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{5+}$)	ΔG^{Mo}_{th} ($Mo^{6+} \rightarrow Mo^{4+}$)	ΔG^{500}_{exp}	α^{500}	ΔG^{h}_{exp}	α_h
Mo11A16	425	6.09	12.18	7.38	0.605	9.38	0.770

a) Gewichtsverlust ΔG wird pro Gramm Katalysator angegeben (mg/g)

3.4.3. Diskussion thermogravimetrischer Reduktionsuntersuchung an Al_2O_3-getragenen NiMo-Katalysatoren

Mone (14) hat ein Modell vorgeschlagen, wobei Ni^{2+}-Ionen auf der Molybdatschicht sitzen und nach der Kalzinierung bei 500 °C noch kein Nickel-Aluminat gebildet wird. Die Ergebnisse von Knözinger et al. (25) regen an, daß Ni^{2+}-Ionen in der Molybdat-Schicht und in der Spinellmatrix zu finden sind. Die relative Verteilung zwischen beiden Phasen hängt von der Herstellungsart (Imprägnierungsreihenfolge, pH, usw.) ab. Die Entstehung einer Molybdat-Phase verhindert, daß Ni^{2+}-Ionen tetraedrische Plätze besetzen bzw. daß von bereits besetzten Plätzen Ni^{2+}-Ionen eliminiert werden. Ni^{2+}-Ionen besetzen in Nickelheteropolymolybdaten bevorzugt oktaedrische Plätze (61). So ist die Ni^{2+}-Bevorzugung für oktaedrische Plätze verantwortlich für die niedrige Konzentration von Ni^{2+}-Ionen auf tetraedrischen Plätzen in der Spinellmatrix in Gegenwart einer Molybdatschicht. Für die Struktur dieser Schicht wird ein Nickel-Heteropolymolybdat, wie z.B. $(M^{x+}Mo_6O_{24})^{(12-x)-}$, vorgeschlagen, in welchem jedes MoO_6-Oktaeder eine gemeinsame Kante mit einem anderen MoO_6-Oktaeder hat (61).

Es ist bekannt, daß Ni^{2+}-Ionen, welche in einer Aluminatmatrix oder auf Al_2O_3 verteilt sind, sehr beständig gegen Reduktion sind (84, 85). Wird ein Teil der gesamten Ni^{2+}-Konzentration der promotierten Molybdän-Katalysatoren wirklich in der Molybdatschicht lokali-

siert, erwarten wir eine Erleichterung der Reduktion gegenüber der Reduktion von Ni^{2+} in Ni3Al6 unter identischen Reduktionsbedingungen. Außerdem zeigt der Reduktionsgrad von Nickel unter Standard-Bedingungen die Konzentration von Ni^{2+} in der Molybdatschicht. Ferner wird das Reduktionsverhalten dieser Molybdatschicht durch die Aufnahme von Ni^{2+} beeinflußt. So geben uns die Reduktionsuntersuchungen eine zusätzliche Stütze für das vorgeschlagene Strukturmodell der Nickel-Molybdän-Katalysatoren.

Die Betrachtung von Abbildung 2 und Tabelle 5 zeigt deutlich, daß die Aufnahme von Ni^{2+}-Ionen in der Molybdatschicht einen ausgeprägten Effekt auf die Reduzierbarkeit der Molybdänkatalysatoren hat. Die Anwesenheit von Ni^{2+} verringert T_R gegenüber dem unpromotierten Katalysator. So wird bei pH = 6 ein um so niedrigerer Wert T_R beobachtet je größer die Ni^{2+}-Konzentration in der Molybdatschicht wird (T_R = 325 °C für Ni3Mo12Al6 und T_R = 387 °C für Mo12Ni3Al6). Ferner wird der experimentell bestimmte Reduktionsgrad α_h größer in der Reihenfolge:
Mo12Al6 < Mo12Ni3Al6 < Ni3Mo12Al6

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Konzentration von Ni^{2+} in der Molybdatschicht nicht nur T_R verringert, sondern auch den Endzustand der Reduktion der Katalysatoren erhöht. Die kleinen α_h-Werte deuten in allen Fällen darauf hin, daß weder eine vollständige Reduktion von Ni^{2+} zu Ni^{o} noch eine vollständige Reduktion von Mo^{6+} zu Mo^{4+} nach einstündiger Reduktionszeit bei 500 °C stattgefunden hat. Es ist anzunehmen, daß unter diesen Bedingungen Ni^{2+} (möglicherweise in dem Al_2O_3-Träger und Mo^{5+} und Mo^{6+} noch im Katalysator vorhanden sind.

Die Abbildungen 3 und 4 und Tabelle 6 und 7 zeigen die Effekte der Imprägnierungsreihenfolge bei pH = 1 und 11. Es ist auch bei diesen Fällen deutlich zu erkennen, daß die T_R-Werte bei unpromotierten Katalysatoren größer als bei promotierten Katalysatoren sind. So wird auch bei pH = 1 und 11 beobachtet, daß eine größere Ni-Konzentration in der Molybdatschicht nicht nur T_R verringert, sondern auch den Reduktionsgrad α_h (ausgenommen Mo12Ni3Al1) erhöht. Um eine bessere Übersicht über den Effekt des pH-Wertes auf T_R und α_h zu haben, wurden die Ergebnisse der Tabelle 6 und 7 in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Katalysatoren, die bei pH = 6 hergestellt wurden, zeigen immer das kleinste T_R und das größte α_h (das gilt sowohl für unpromotierte als auch für promotierte Katalysatoren). Die Imprägnierung in Säurelösung führt zu größerem Reduktionsgrad . Wegen seines amphoteren Charakters adsorbiert Al_2O_3 Anionen oder Kationen bei pH-Werten unterhalb bzw. oberhalb des isoelektrischen Punktes (pH = 8) (86). Es ist anzunehmen, daß an Al_2O_3-getragenen Molybdänkatalysatoren, bei denen Molybdän auf Al_2O_3 durch Imprägnierung in wäßriger Lösung von Ammoniumheptamolybdat niedergelegt wird, die Adsorption von $Mo_7O_{24}^{6-}$ oder MoO_4^{2-} bei kleineren pH-Werten bevorzugt wird. Die Herstellung von Molybdän-Katalysatoren durch das Gleichgewichtsadsorptions-Verfahren (59, 64) zeigt deutlich, daß nur vernachlässigbar kleine Mengen von Molybdän bei höheren pH-Werten auf Al_2O_3 adsorbiert werden, während bei mittleren pH-Werten bedeutende Mengen von Molybdän adsorbiert werden. Da die Imprägnierung unserer Katalysatoren nach der Porenfüllmethode durchgeführt wird, erwarten wir in unserem Fall bei kleineren pH-Werten größere Mengen adsorbiertes als niedergelegtes Mo-

lybdän. Es ist zu erwarten, daß adsorbiertes Molybdän einer Migration und Aggregation besser widersteht (82). Für NiMo-Katalysatoren mit 12 Gew. % NiO und 3 Gew. % MoO_3 sind die Ergebnisse in Abbildungen 5,6 und 7 und in Tabelle 9 dargestellt. Die Tendenz, die bei NiMo-Katalysatoren mit 12 Gew. % MoO_3 und 3 Gew. % NiO bei pH-Werten von 1, 6 und 11 beobachtet wird, ist nur bei pH = 1 und 11 zu erkennen. Demgegenüber zeigt Mo3Ni12Al6 einen höheren Reduktionsgrad als Ni12Mo3Al6. Bemerkenswert ist, daß unpromotiertes Mo3AlZ bei 550 °C nicht reduzierbar ist (nur im Falle von Mo3Al1 wurde ein Reduktionsgrad von 5,6 % gemessen). Das ist eine Bestätigung dafür, daß bei kleiner Molybdänkonzentration Mo^{6+} vorwiegend in tetraedrischer Umgebung vorliegt, welches nur schwer reduziert wird (59). Die Farbe dieser NiMo-Katalysatoren (dunkelbraun) hat die spektroskopische Untersuchung eingeschränkt.

3.4.4. Diskussion thermogravimetrischer Reduktionsuntersuchung an Mo11Al6

Die kleine Gewichtsänderung im Bereich II, Abb. 8, kann man vermutlich der Reduktion von Mo^{6+} zu Mo^{5+} zuschreiben. Jedoch wird am Ende des Bereichs I kein vollständiger Umsatz von Mo^{6+} zu Mo^{5+} beobachtet (die Gewichtsänderung in diesem Bereich beträgt nur 0,92 mg/g). Im Bereich III werden Mo^{6+} und Mo^{5+} gleichzeitig zu Mo^{4+} oder sogar zu niedrigerem Oxidationszustand umgewandelt. Die unterschiedlichen Bereiche könnten auch auf das Vorhandensein verschiedener Spezies auf den Oberflächen der Katalysatoren hinweisen. Die unterschiedliche Re-

duzierbarkeit wird auf Spezies in ungleichem Koordinationszustand oder auf unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Mo-Ionen mit der Oberfläche der Träger zurückgeführt. So können wir den Bereich I als Beweis für eine starke Wechselwirkung zwischen Molybdänoxid und Träger betrachten, wobei noch einmal festgestellt wird, daß getragene Molybdän-Katalysatoren schwerer reduzierbar sind als MoO_3. Die Reduktion, die bei 300 °C beginnt, weist auf Molybbdänspezies hin, welche eine schwächere Wechselwirkung mit dem Träger zeigen. Wenn die Temperatur weiter erhöht wird, erreicht man Reduktionsbedingungen, unter denen Molybdänspezies mit kräftiger Mo-Träger-Wechselwirkung auch reduzierbar sind. Das geschieht im Bereich III von 425 °C bis 500 °C. Ab 500 °C wurde die Temperatur noch eine weitere Stunde konstant gehalten. Am Ende wurde festgestellt, daß die Reduktion noch weiterläuft. Untersuchungen mit noch längeren Reduktionszeiten wurden auch durchgeführt. So wird auch nach einer zwölfstündigen Reduktionszeit noch kein stabiles Gewicht erreicht.

3.5. Gravimetrische Untersuchung von Sauerstoff- und Kohlenmonoxid-Chemisorption an Nickel-Molybdän-Katalysatoren

3.5.1. Literaturüberblick

Agudo et al. (87), Parek et al. (55, 88) und Fierro et al. (89) haben durch Sauerstoff-Adsorption die Oberfläche nach der Reduktion an Al_2O_3-getragenen Molybdänkatalysatoren untersucht. Um die Sauerstoff-Chemisorption als Oberfläche ausdrücken zu können, führten die Autoren den Begriff EMA (= equivalent molybdena area), äquivalente Molybdän-

oberfläche, ein. Die EMA ist definiert als chemisorbierte Menge an Sauerstoff multipliziert mit einem Faktor von 13.6 m^2/ml O_2 und gibt die spezifische Oberfläche an, die für die Sauerstoffadsorption zugänglich ist. Der Faktor wurde aus O_2-Chemisorptionsmessungen an MoO_2 unterschiedlicher BET-Oberfläche ermittelt durch Bildung des Verhältnisses $BET/O_{2(chem)}$. Die Wahl der ungetragenen reduzierten Katalysatoren als kalibrierender Standard für getragene reduzierte Molybdatkatalysatoren erfolgte dabei rein willkürlich unter der Annahme, daß sich der getragene Katalysator nach der Reduktion wie MoO_2 (ungetragen) verhält.

Die Division der EMA durch die BET-Oberfläche führt zum sogenannten Bedeckungsgrad(θ).

Garcia Fierro et al. (89) haben einen etwas kleineren Umrechnungsfaktor von 12.6 m^2/ml = 8.8 m^2/mg berechnet, der auch in dieser Arbeit verwendet wurde.

Agudo et al. (87) führten auch Sauerstoff-Chemisorptionsuntersuchungen an Al_2O_3-getragenen Mo- und Co- oder NiMo-Katalysatoren durch. Sie finden, daß bei höherer Temperatur als -78 °C eine Volumenoxidation zustande kommt. Sie finden, daß Molybdän eine höhere Dispersion auf Al_2O_3 als auf SiO_2 zeigt. Sie begründen ihren Wert von θ = 53.9 (θ = $EMA/S_{BET} \times 100$) bei MoO_3(14.3 %)/Al_2O_3 mit dem Vorhandensein von Polymolybdatschichten oder Mikrokristalliten von MoO_3. Das Bestehen dieser Polymolybdatschicht wurde auch von anderen Autoren vorgeschlagen (52, 57, 58, 90-92). Parekh et al. bestätigen auch, daß bei einer Temperatur von 0 °C schon eine gewisse Volumenoxidation beginnt. Garcia Fierro et al. (89) finden, daß die Sauerstoff-Chemisorption besser bei -195 °C oder -78 °C verläuft als bei 0 °C, wo eine

Volumenoxidation beobachtet wird. Millman und Hall (95) haben die Sauerstoff-Chemisorption an Al_2O_3-getragenen Molybdänkatalysatoren mit dem Puls-Verfahren, das früher von Burwell und Stec (94) benutzt wurde, ermittelt. Sie korrelierten die O_2-Chemisorption mit der Anionenleerstellenkonzentration CUS (= coordinatively unsaturated sites), welche eine Funktion des Reduktionsgrades ist. Die CUS wird als Zahl der Sauerstoffatome gemessen, welche bei der Reduktion in Form von Wasser vom Katalysator entfernt wurden. Millman und Hall haben festgestellt, daß die zuerst gebildeten Leerstellen an der Chemisorption noch nicht beteiligt sind. Das scheint vernünftig im Hinblick auf die Äußerung der Autoren, daß dieselben Zentren, welche Sauerstoff adsorbieren auch NO adsorbieren. Das hieße, daß Zentren mit mindestens zwei fehlenden Sauerstoffatomen erforderlich wären, um Sauerstoff zu chemisorbieren (95). Ramakrishnan und Weller (96) haben die CO-Chemisorption untersucht. Die CO-Adsorption wurde von den Autoren gas-volumetrisch durchgeführt bei -195 °C, -78 °C und 0 °C am ungetragenen Molybdat und am Harshaw-Katalysator nach vorhergehender Reduktion und Evakuierung. Die Menge an chemisorbiertem CO wurde aus der vertikalen Differenz zweier nacheinander gemessener Isothermen bestimmt. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt, daß

i) die Oberflächenbedeckung durch CO bei zunehmender Temperatur für beide Proben abnimmt. Der getragene Katalysator zeigt bei 0 °C einen besonders starken Rückgang in der Chemisorption.

ii) die Oberflächenbedeckung des reduzierten getragenen Molybdats durch chemisorbiertes CO wesentlich niedriger ist als durch O_2. Die O_2-Chemisorption derselben Probe ergibt einen dreimal höheren Wert als die CO-Chemisorption.

Lombardo et al. (97) untersuchten Propylenreaktionen an reduzierten Al_2O_3-getragenen Molybdänkatalysatoren. Die Art und Konzentration der Plätze, die für die verschiedenen untersuchten Reaktionen nötig waren, wurden durch Vergiftung mit molekularen Sonden, wie z.B. CO, NO und O_2 untersucht. Kleine Mengen von CO und NO waren wirksam, um die Plätze für Hydrierung und Austausch zu vergiften. Sauerstoff scheint selektiver zu sein, um die aktiven Plätze für Hydrierung zu reoxidieren. Lombardo et al. schließen daraus, daß die Konzentration der Plätze, die für die Reaktion nötig waren, kleiner als die gemessenen Anionenleerstellen sind (die Menge beträgt nur wenige Prozent der gesamten Molybdänkonzentration, und können auf mehrfach ungesättigte Koordination zurückgeführt werden. Sie finden auch, daß bei gleichem Reduktionsniveau die CO-Adsorption kleiner als die Sauerstoff-Adsorption ist. Zmierczak et al. (98) untersuchten die O_2-Chemisorption an sulfidierten Co-Mo/Al_2O_3-Katalysatoren. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt, daß

i) die Sauerstoff-Chemisorption bei CoMo- und Mo-Katalysatoren fast gleich ist.

ii) die Sauerstoff-Chemisorption steht nicht mit der HDS-Aktivität in Beziehung.

iii) Sauerstoff-Chemisorption zeigt eine gute Korrelation mit der Hydrierungsaktivität. Millman et al. (93) haben auch ein lineares Verhältnis zwischen Propylen-Hydrierung und O_2-Chemisorption gefunden.

3.5.2. Experimentelle Ergebnisse

3.5.2.1. Ergebnisse der Sauerstoff-Chemisorption an reduziertem Mo11Al6

Um die Sauerstoff-Chemisorption zu untersuchen, wird das von Lopez Agudo et al. (87) und Parekh et al. (55) entwickelte Verfahren angewendet. In Abbildung 9 werden zwei Isothermen der O_2-Chemisorption an reduziertem Mo11Al6 dargestellt. Beide Kurven verlaufen im Bereich von $0.05 \leq p/p_o \leq 0.16$ in gleichbleibendem Abstand zueinander. Aus der vertikalen Differenz der beiden Isothermen ergab sich ein Wert von 7.3 mg/g. So beträgt die äquivalente Molybdän-Oberfläche (EMA) von Mo11Al6 nach der Reduktion bei 500 °C (α = 92 %).

$$EMA = 7.30 \text{ mg } O_2/g \;\; 8.80 \text{ m}^2/\text{mg } O_2 = 64 \text{ m}^2/g \qquad (6)$$

Der scheinbare Bedeckungsgrad ergibt sich zu

$$\theta = \frac{EMA}{S_{BET}} = \frac{64 \text{ m}^2/g}{149 \text{ m}^2/g} = 0.43 \qquad (7)$$

Da an reduziertem Mo11Al6, dessen Reduktionsgrad 92 % beträgt, 7.3 mg O_2/g adsorbiert wird, erfolgt ein Verhältnis Sauerstoffatom/Molybdän(IV) von 0,64. Alle Fakten, die oben genannt wurden, sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

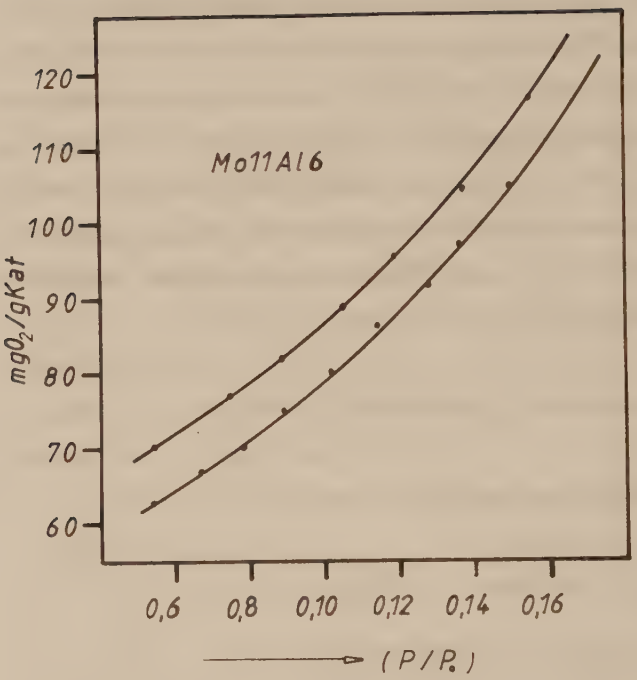


Abb. 9. Sauerstoff-Adsorption bei -195 °C an reduziertem Mo11Al6

Tab.11. Sauerstoff-Chemisorption bei -195 °C an reduzierten NiMo-Katalysatoren

Probe	α [a]	ΔG_{O_2} [b]	S_{BET} [c]	EMA [d]	θ [e]	Mo/O [f]
Mo11Al6	92	7.3	149	64	0.43	1.5
Ni3Mo12Al6	93	9.9	142	(87) [g]	(0.61) [g]	(1.3) [g]
Mo12Ni3Al6	85	4.8	130	(42) [g]	(0.32) [g]	(2.4) [g]

a) Reduktionsgrad

b) Chemisorbierter Sauerstoff (mg/g)

c) BET-Oberfläche nach der Reduktion (m^2/g)

d) EMA = ΔG_{O_2} 8.80 m^2/mg

e) θ = EMA/ S_{BET}

f) Berechnet für α = 92 %

g) Berechnet unter der Annahme, daß die Sauerstoff-Chemisorption nur an Molybdän stattfindet

3.5.2.2. Experimentelle Ergebnisse der Sauerstoff-Chemisorption an reduzierten Nickel-Molybdän-Katalysatoren

In den Abbildungen 10 und 11 wird die Sauerstoff-Chemisorption an Nickel-Molybdän-Katalysatoren dargestellt.
Die gravimetrischen Messungen wurden wie bei Mo11Al6 durchgeführt, d.h. Messung der ersten Adsorptionsisothermen bei -195 °C, anschliessend Evakuierung bei -78 °C und Aufnahme der zweiten Isotherme wieder bei -195 °C. Aus der vertikalen Differenz der beiden Isothermen ergab sich ein Wert von 9.93 mg/g für Ni3Mo12Al6 und ein Wert von 4.83 mg/g für Mo12Ni3Al6. Die Ergebnisse der beiden Katalysatoren sind in Tabelle 11 dargestellt.

3.5.2.3. Experimentelle Ergebnisse der CO-Chemisorption an reduziertem Mo11Al6

Bei der CO-Chemisorption wurde das gleiche Verfahren wie bei der O_2-Chemisorption angewandt. Die CO-Chemisorption wurde bei Temperaturen von -195 °C, -78 °C, 0 °C und 20 °C untersucht. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse beider Isothermen bei der CO-Adsorption bei -195 °C aufgetragen. Die Chemisorption wurde aus der vertikalen Differenz der beiden Isothermen erhalten. Die CO-Chemisorption bei -195 °C beträgt 2.0 mg/g.
In Abbildung 13 sehen wir die CO-Chemisorption bei -78°C. Die CO-Adsorption beträgt 1.86 mg/g. Ein Wert also, der sehr ähnlich dem Wert der CO-Adsorption bei -195 °C ist.
In den Abbildungen 14 und 15 wurde die CO-Chemisorption bei 0 °C und

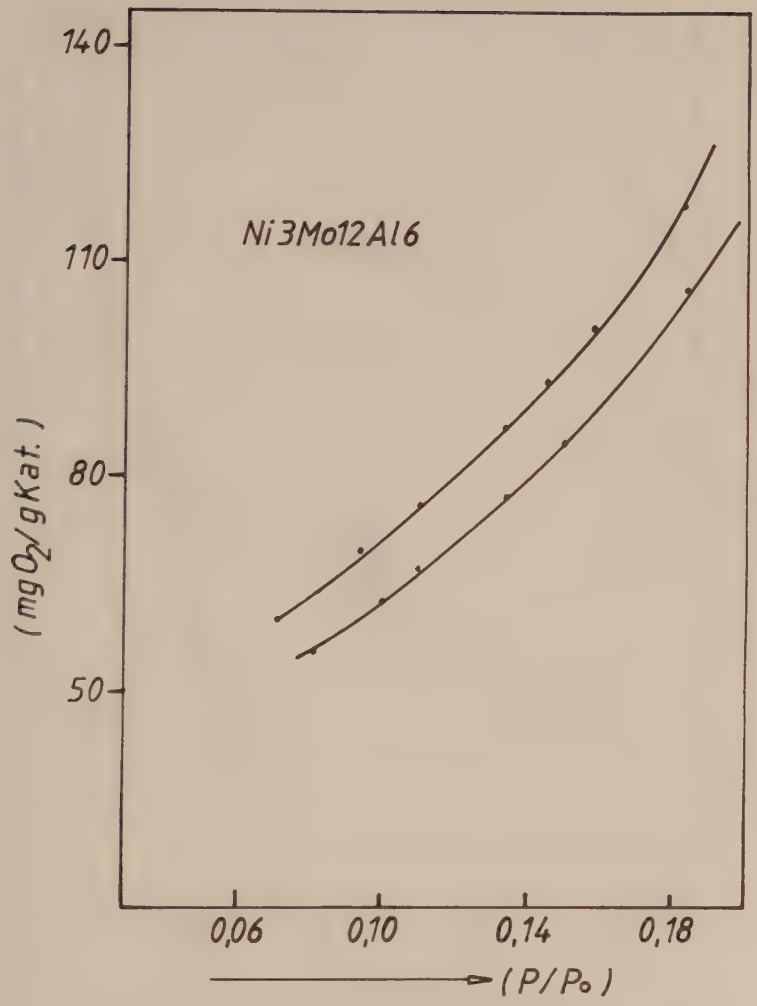


Abb. 10. O_2-Adsorption bei -195 °C an reduziertem Ni3Mo12Al6

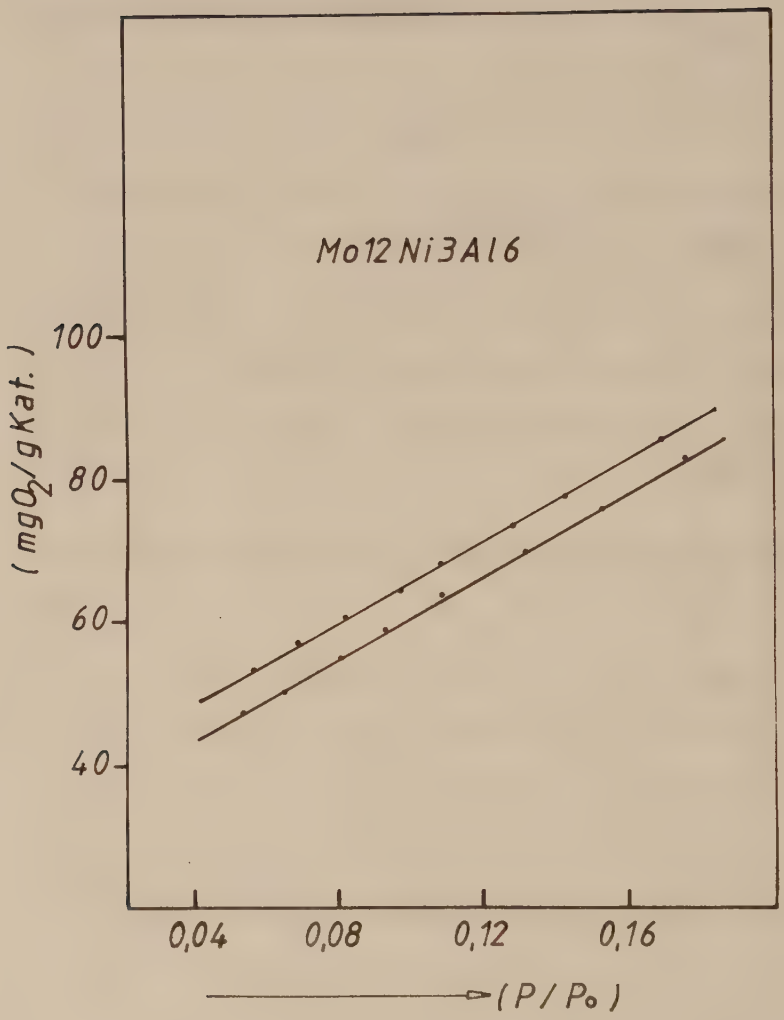


Abb. 11. O_2-Adsorption bei -195 °C an reduziertem Mo12Ni3Al6

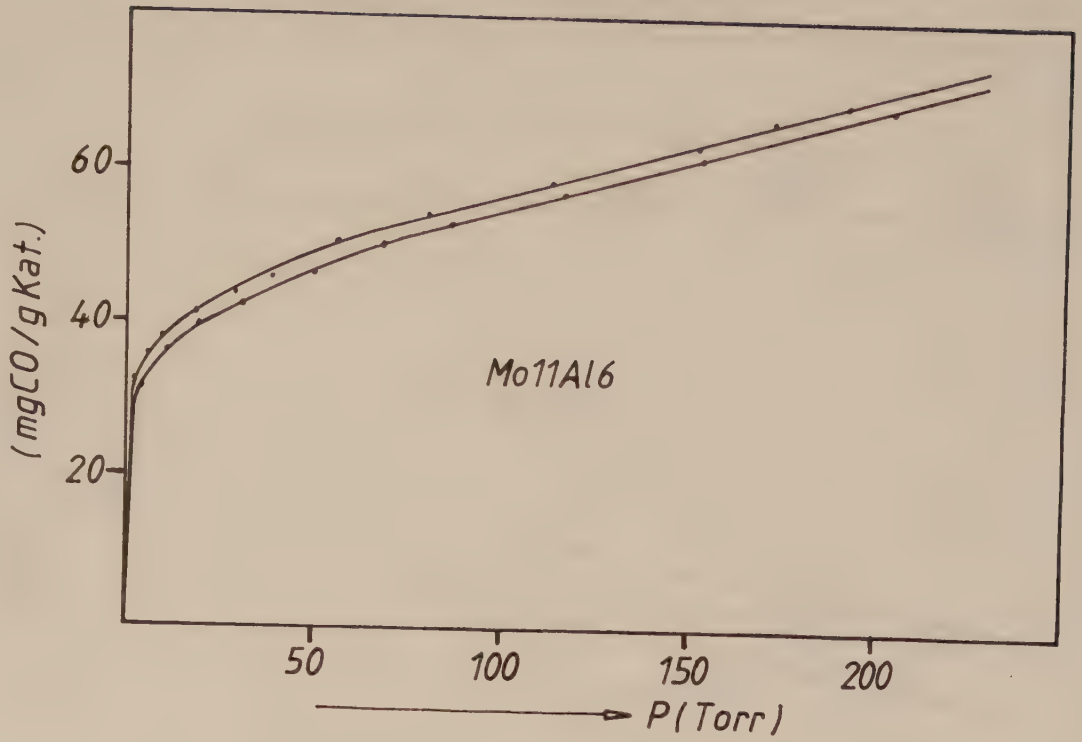


Abb. 12. CO-Adsorption bei -195 °C an reduziertem Mo11Al6

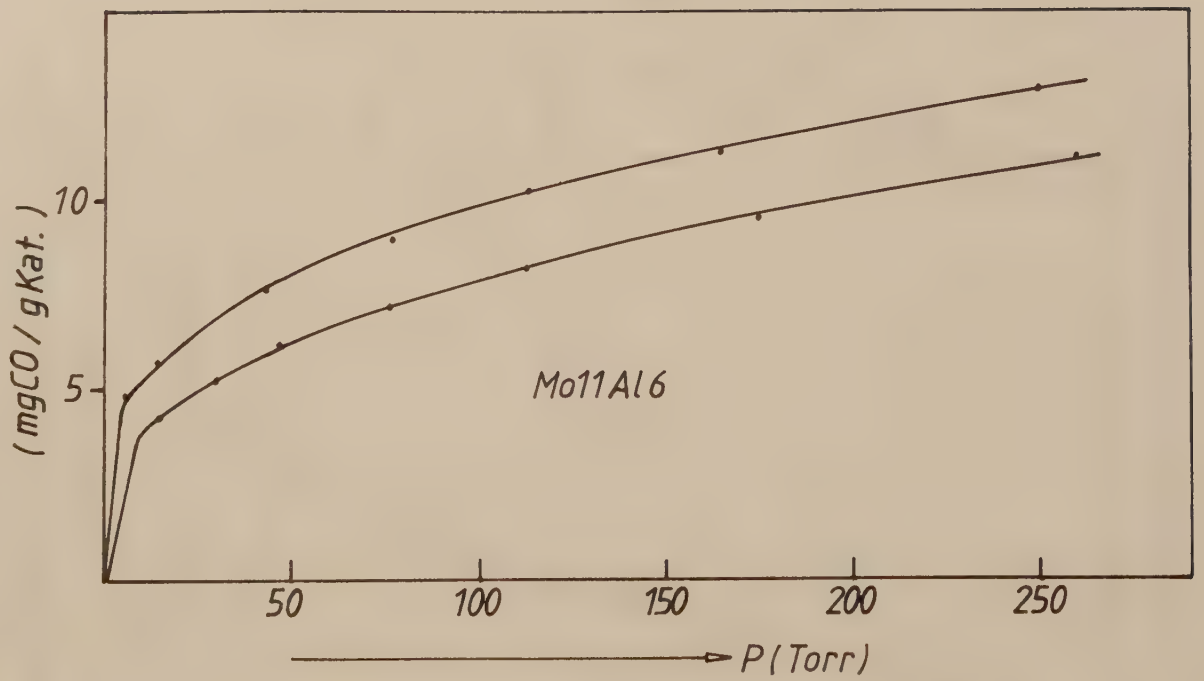


Abb. 13. CO-Adsorption bei -78 °C an reduziertem Mo11Al6

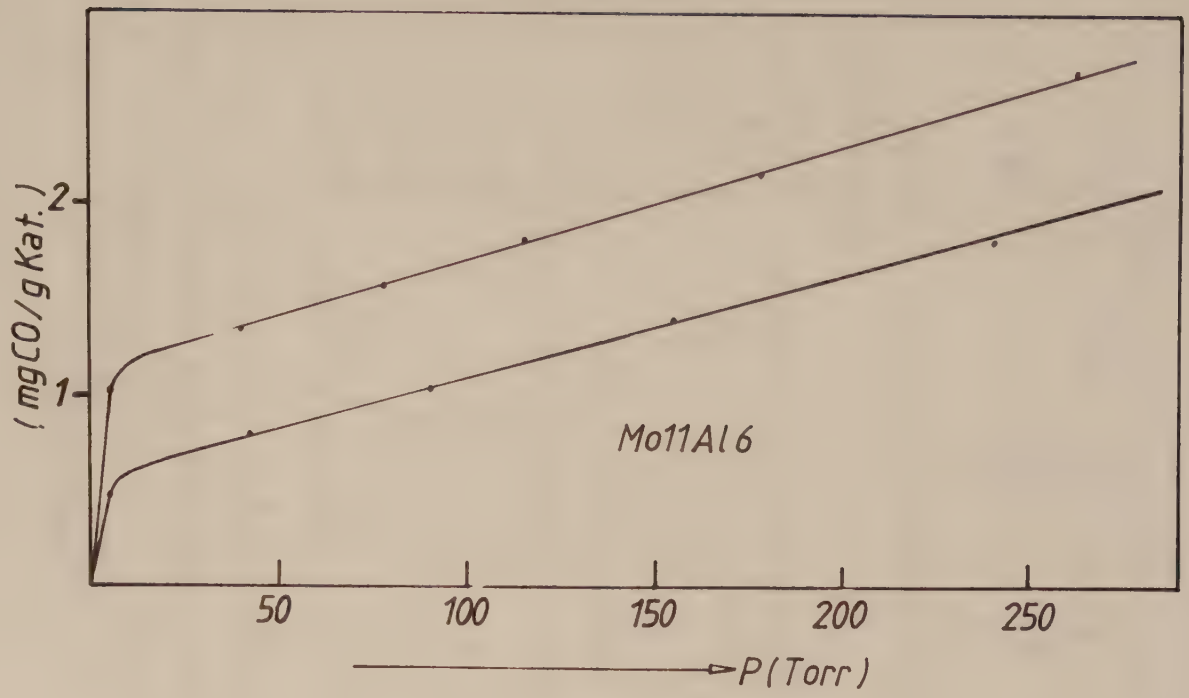


Abb. 14. CO-Adsorption bei 0 °C an reduziertem Mo11Al6

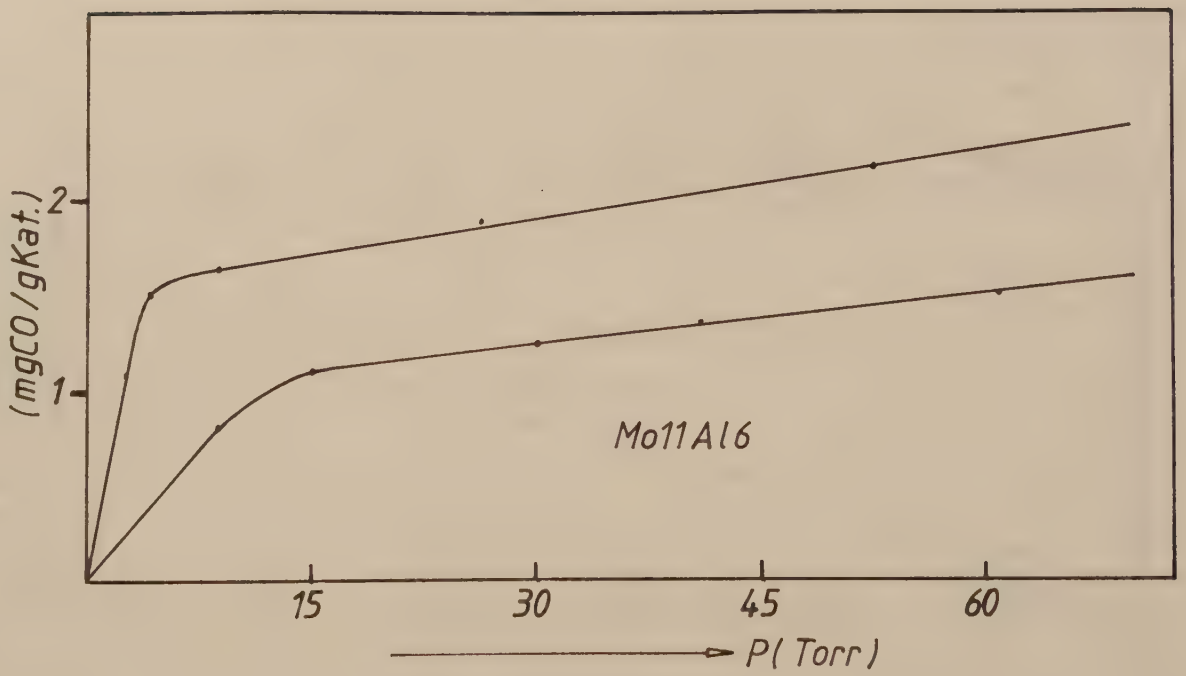


Abb. 15. CO-Adsorption bei 20 °C an reduziertem Mo11Al6

20 °C dargestellt. Der Unterschied zwischen beiden Temperaturen ist sehr klein: 0.63 mg/g bei 0 °C und 0.67 mg/g bei 20 °C. Im Unterschied dazu ist die CO-Chemisorption bei -195 °C und -78 °C groß. Das wird leichter in Abbildung 16 sichtbar, wo die CO-Adsorption als Funktion der Temperatur gezeichnet wurde. Die Ergebnisse der CO-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

3.5.2.4. Experimentelle Ergebnisse der CO-Chemisorption an reduzierten NiMo-Katalysatoren.

Die CO-Chemisorption wurde bei -195 °C an reduzierten NiMo-Katalysatoren untersucht. In den Abbildungen 17 (Ni3Al6), 18 (Mo12Ni3Al) und 19 (Ni3Mo12Al6) wurde der Verlauf der Isothermen bei der CO-Chemisorption dargestellt. In allen Fällen verlaufen beide Kurven im untersuchten Bereich in gleichbleibendem Abstand zueinander. Die Ergebnisse, die sich aus der vertikalen Differenz der beiden Isothermen ergaben, sind in Tabelle 13 aufgetragen.

3.5.3. Diskussion

3.5.3.1. Diskussion der Sauerstoff-Chemisorption

In Tabelle 11 sind die Ergebnisse der O_2-Chemisorption an Mo11Al6-, Ni3Mo12Al6- und Mo12Ni3Al6-Katalysatoren aufgetragen, wobei sich die Werte aus dem senkrechten Unterschied der beiden Isothermen ergaben. Um die Gültigkeit dieses Verfahrens zu überprüfen, vergleichen wir un-

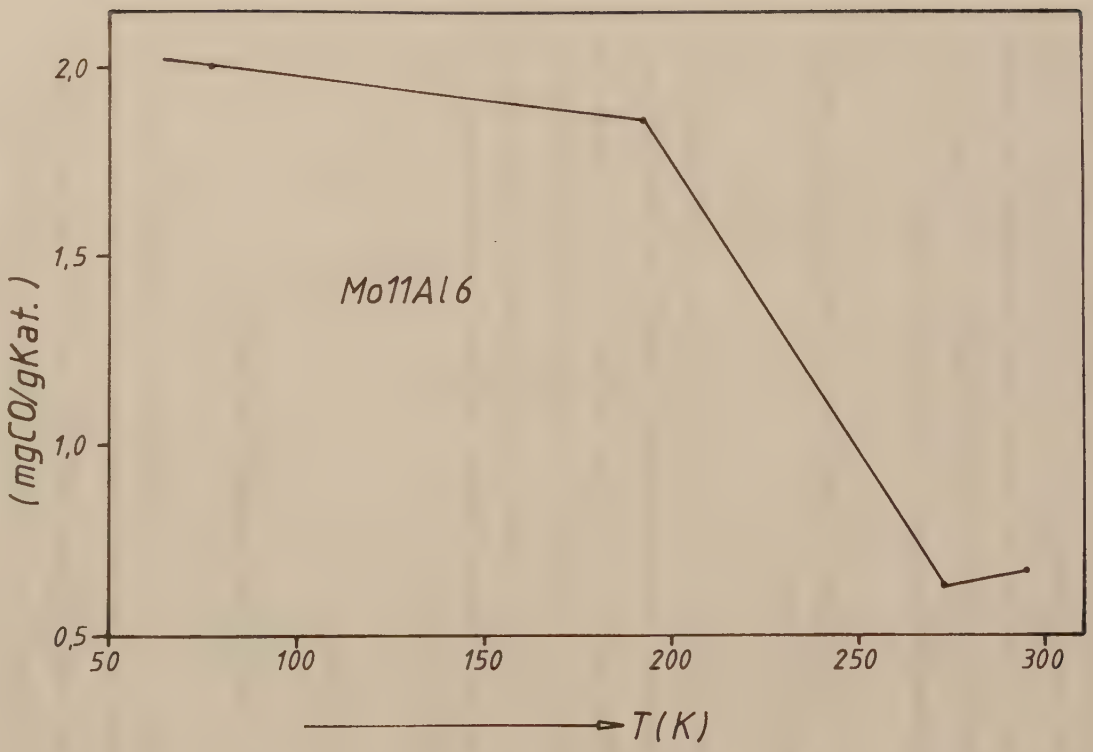


Abb. 16. CO-Adsorption als Funktion der Temperatur an reduziertem Mo11Al6

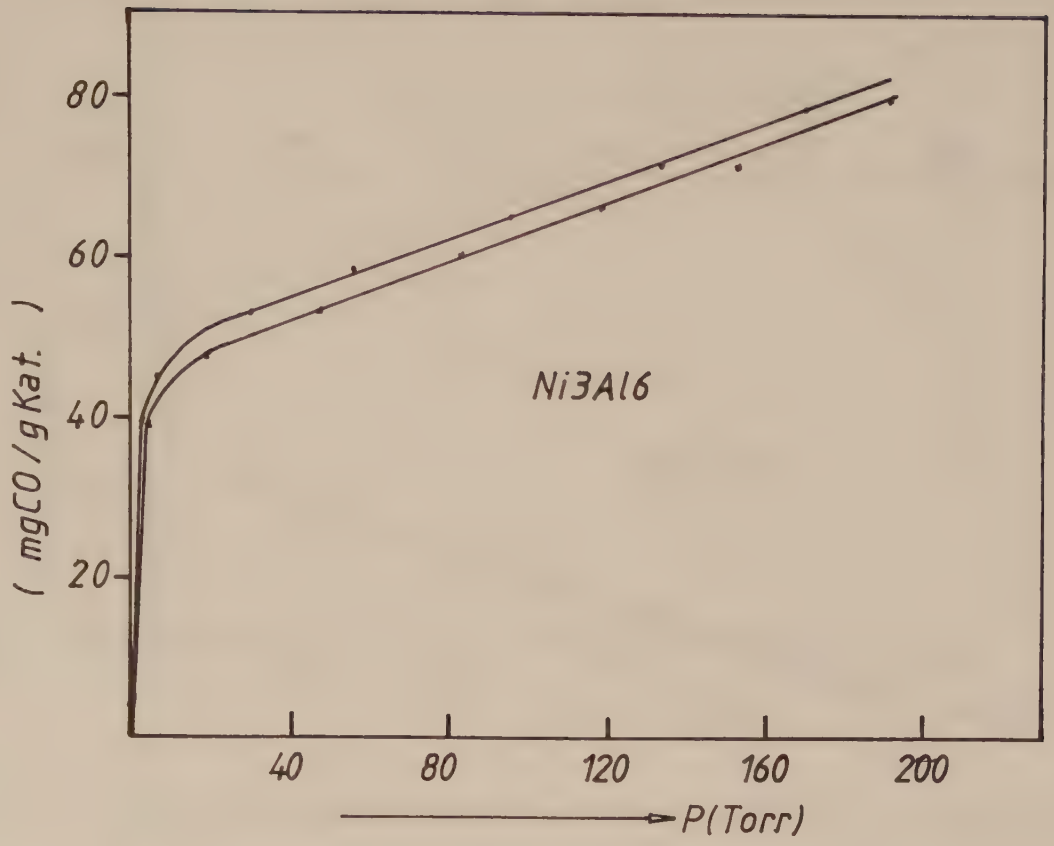


Abb. 17. CO-Adsorption bei -195 °C an reduziertem Ni3Al6

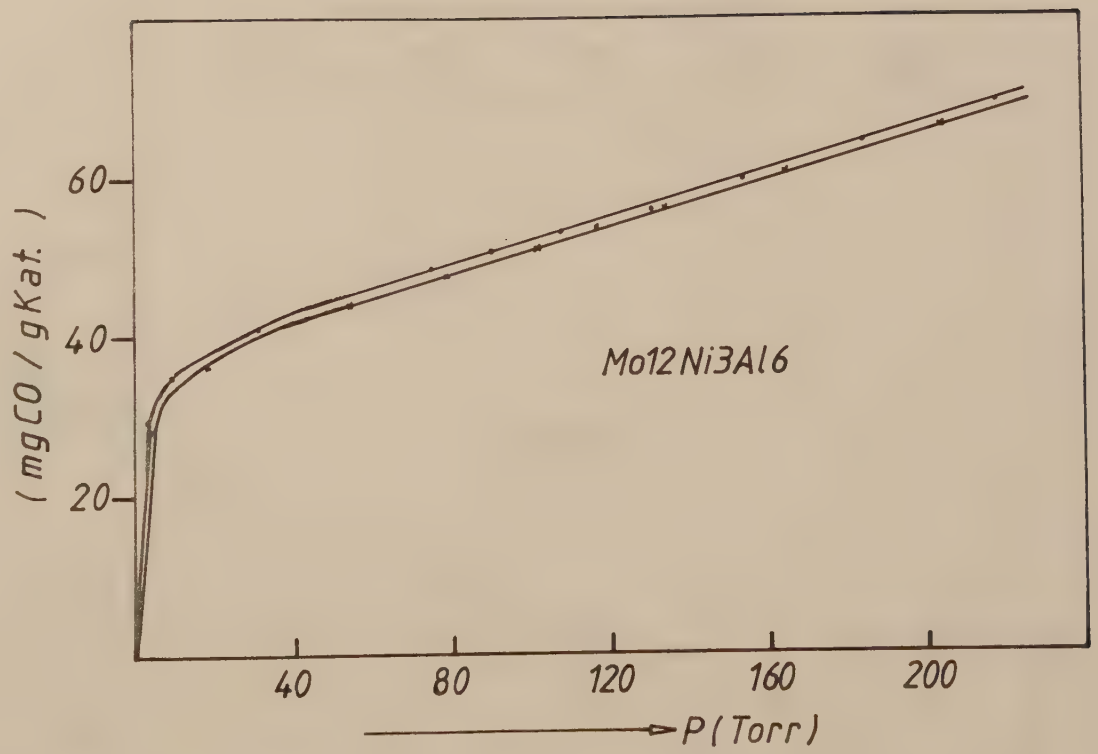


Abb. 18. CO-Adsorption bei -195 °C an reduziertem Mo12Ni3Al6

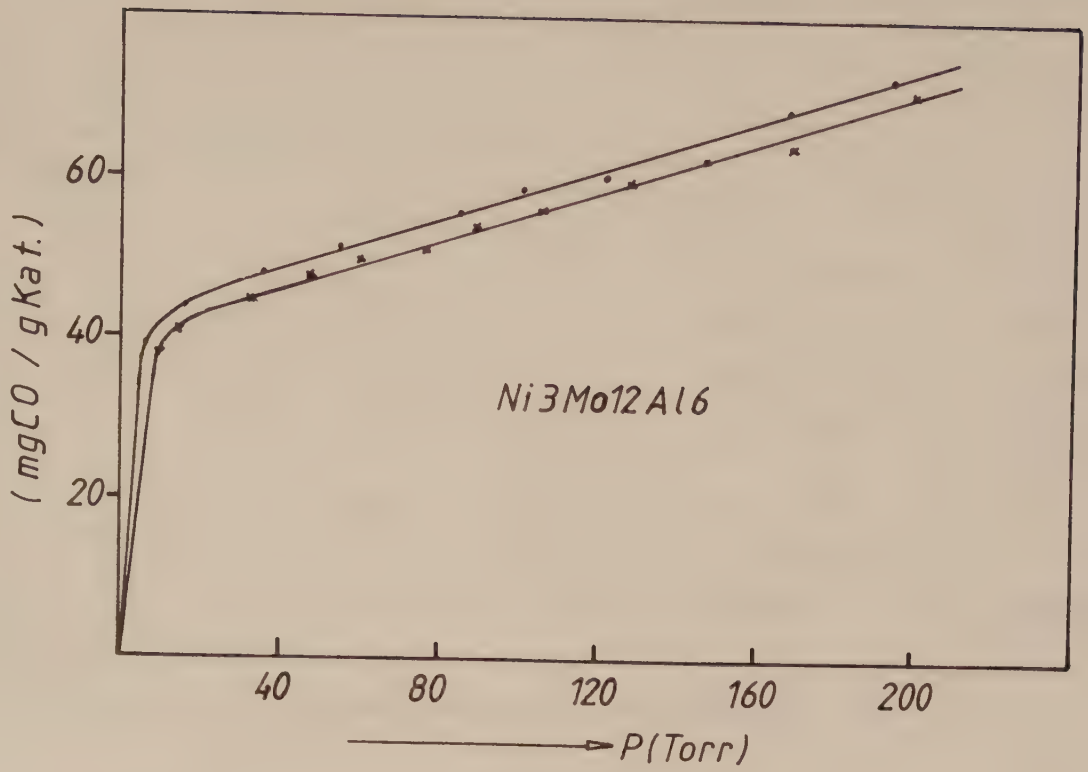


Abb. 19. CO-Adsorption bei -195 °C an reduziertem NiMo12Al6

Tab.12. CO-Chemisorption bei unterschiedlichen Temperaturen an reduziertem Mo11Al6[a)]

Probe	T (°C)	ΔG_{CO} (mg/g)	Mo/CO[b)]
Mo11Al6	-195	2.00	10.0
Mo11Al6	-78	1.86	10.5
Mo11Al6	0	0.63	30.6
Mo11Al6	20	0.67	30.1

a) Reduktionsgrad = 92 %
b) Mo^{4+}

Tab.13. CO-Chemisorption an reduzierten NiMo-Katalysatoren

Probe	α[a)]	T (°C)	ΔG_{CO} (mg/g)	Mo/CO[b)]
Mo11Al6	92.0	-195	2.00	10.0
Ni3Al6	65.1	-195	2.93	-
Mo12Ni3Al6	86.0	-195	1.15	-
Ni3Mo12Al6	93.1	-195	2.68	-

a) Reduktionsgrad
b) Mo^{4+}

sere Werte mit denen anderer Autoren. So finden z.B. Garcia Fierro et al. (89) einen scheinbaren O_2-Bedeckungsgrad von 14 % an SiO_2-getragenen MoO_3-Katalysatoren mit einer Molybdänbeladung von 13 %. Den Unterschied zwischen dem Wert von Garcia Fierro et al. (14 %) und dem hier für Mo11Al6 gefundenen Wert von 43 % kann man folgendermaßen erklären:

i) Garcia Fierro et al. haben einen anderen Träger (SiO_2) benutzt. Da die Wechselwirkung zwischen Mo und SiO_2 schwächer als bei Mo-Al_2O_3 ist, findet man eine kleinere Dispersion bei Mo-SiO_2- als bei MoAl_2O_3-Katalysatoren (50).

ii) Sie führen die Reduktion in statischem System bei 300 °C in 60 Torr Wasserstoff durch.

Agudo et al. (87) führten eine Untersuchung der Sauerstoff-Chemisorption und der katalytischen Aktivität für HDS an einer Reihe von Mo/Al_2O_3- und Co(oder Ni)-Mo/Al_2O_3-Katalysatoren durch. Es ist bemerkenswert, daß sie bei MoO_3(11.3%)/Al_2O_3 einen Wert von θ= 43,9 % finden, während unserer 43 % beträgt. Bei Mo8.5Ni4.3Al finden sie einen Wert von 3.82 mg O_2/g. (Sie nehmen an, daß Cobalt oder Nickel in reduziertem Zustand keinen Sauerstoff adsorbieren (88, 56, 100). Dieser Wert ist mit unserem Wert für Mo12Ni3Al6 (4.8 mg/g) vergleichbar. Es ist hier zu betonen, daß Agudo et al. die Imprägnierung von Cobalt- oder Nickel-Nitrat und APM gleichzeitig durchgeführt haben. Untersuchung auf katalytische Hydrierungs- und HDS-Aktivität, welche an unseren Nickel-Molybdän-Katalysatoren durchgeführt wurden (25), zeigen, daß Ni3Mo12Al6 eine höhere Aktivität als koimprägniertes (Ni3Mo12)Al11

oder Mo12Ni3Al6 hat. Darüber hinaus wurde bei (Ni3Mo12)Al11 und Mo12Ni3Al6 die Bildung von freiem MoO_3 festgestellt. Agudo et al. finden, daß die Dispersion von Molybdän in Gegenwart von Cobalt oder Nickel nicht erhöht wird, jedoch die katalytische Aktivität für HDS beträchtlich zunimmt. Wir sind der Meinung, daß die Schlußfolgerung von Agudo et al. gültig für koimprägnierte Katalysatoren ist und vermutlich auch für Katalysatoren, die zuerst mit Nickel und dann mit Molybdän imprägniert wurden. So findet man, daß der Katalysator Mo12Ni3Al6 keine höhere Dispersion als unpromotiertes Mo11Al6 zeigt (eine ähnliche Beobachtung haben Agudo et al. für koimprägnierte NiMo-Katalysatoren gemacht). Jedoch wurde festgestellt, daß der Katalysator Ni3Mo12Al6 eine höhere Mo-Dispersion als unpromotiertes Mo11Al6 zeigt. Da unser Ni3Mo12Al6 und der koimprägnierte NiMo-Katalysator von Agudo et al. eine höhere HDS-Aktivität zeigen, aber nur Ni3Mo12Al6 eine höhere Dispersion als unpromotierte Molybdän-Katalysatoren hat, nehmen wir an, daß die höhere Aktivität von Ni3Mo12Al6 auf zwei Gründe zurückzuführen ist:

i) höhere Dispersion als bei unpromotiertem Mo11Al6

ii) Die Entstehung einer Nickelpolymolybdatschicht

Die Untersuchung unserer Katalysatoren durch ISS (2s) hat gezeigt, daß:

i) bei allen NiMo-Katalysatoren Nickel in der oberen Schicht lokalisiert wird, was eine Bestätigung des Strukturmodells ist, das anhand der mit UV-VIS- und Raman-Spektroskopie erhaltenen Ergebnisse vorgeschlagen wurde (57,58). Nach diesem Modell wird Ni^{2+} in

der Polymolybdatschicht aufgenommen.

ii) das Verhältnis Ni/Mo in der oberen Schicht beträchtlich höher ist für Ni3Mo12Al6 als für Mo12Ni3Al6 oder für koimprägnierte NiMo-Katalysatoren.

Die Ergebnisse der Sauerstoff-Chemisorption zeigen eine gute Korrelation zwischen Dispersion und Aktivität für Hydrierung und HDS. So ist zu sehen, daß die Dispersion folgende Tendenz zeigt:

Ni3Mo12Al6 > Mo12Ni3Al6

Dieselbe Tendenz zeigt die Aktivität für Hydrierung und HDS (25). So können wir erkennen, daß, wenn der Promotor am Ende imprägniert wird, nicht nur der Reduktionsgrad und T_R des Katalysators beeinflußt werden, sondern auch die Dispersion und Aktivität gegenüber Hydrierung und HDS.

Da der scheinbare Bedeckungsgrad (θ) von Mo11Al6, Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6 höhere Werte liefert, darf man annehmen, daß die Polymolybdat- oder die Nickelpolymolybdatphase auf der Oberfläche dieser Katalysatoren in einem hoch dispersen Zustand vorliegt. Die hohe Molybdän-Dispersion an Al_2O_3-getragenen Molybdän- oder NiMo-Katalysatoren stehen in Beziehung mit dem Vorhandensein einer Polymolybdat- oder Nickelpolymolybdat-Phase zueinander.

3.5.3.2. Diskussion der CO-Adsorption

Die CO-Chemisorption bei -195 °C an Al_2O_3-getragenen Mo11Al6-Katalysatoren beträgt 2.0 mg/g, was einem Verhältnis Mo/CO von 10 entspricht, d.h. nur ein CO-Molekül wird pro zehn Molybdänatomen adsorbiert (für O_2-Chemisorption ein O_2-Molekül pro drei Molybdänatome). Lombardo et al. (97) stellten fest, daß bei gleichem Reduktionsniveau Al_2O_3-getragene Molybdän-Katalysatoren eine kleinere CO- als O_2-Adsorption zeigen . Die Autoren schließen daraus, daß Sauerstoff Plätze besetzt, die auch CO besetzen kann, aber außerdem werden durch O_2-Plätze belegt, die durch CO nicht besetzt werden können. Die CO-Adsorption bei -78 °C beträgt 1.86 mg/g und das Mo/CO-Verhältnis beträgt 10.5. Wie zu sehen ist, sind die Unterschiede zwischen der CO-Adsorption bei -195 °C und -78 °C fast vernachlässigbar. Demgegenüber beträgt die CO-Adsorption bei 0 °C 0.63 mg/g und bei Raumtemperatur 0.67 mg/g. Das Mo/CO-Verhältnis ist 30.6 bei 0 °C und 30.1 bei 20 °C. Es ist deutlich zu erkennen, daß zwei unterschiedliche CO-Adsorptionsbereiche existieren: Der erste Bereich liegt vermutlich zwischen -195 °C (oder niedrigerer Temperatur bis -78 °C oder noch höherer Temperatur). Der zweite Bereich erstreckt sich zwischen 0 °C und 20 °C. Das wird erkennbar in Abbildung 16, wo die CO-Adsorption als Funktion der Temperatur gezeichnet wurde.

Ramakrishnan und Weller (96) finden auch an $CoMo/Al_2O_3$-Katalysatoren, daß die adsorbierte CO-Menge abnimmt, wenn die Adsorptionstemperatur von -195 °C bis 0°C erhöht wird. Yao (100) findet auch, daß CO nur schwach chemisorbiert wird.

Wir sind der Meinung, daß die leichte Desorbierbarkeit von CO bei 0 °C oder Raumtemperatur der geringen Adsorptionswärme von CO zugeschrieben werden kann. Wir nehmen auch an, daß CO an dem Katalysator in verschieden stark gebundenen Zuständen vorliegen kann, welche unterschiedliche Adsorptionswärme zeigen. Der Grund dafür ist in der energetischen und strukturellen Heterogenität der Katalysatoroberfläche zu sehen. Man kann aufgrund der strukturellen Heterogenität und der geringen Adsorptionswärme von CO annehmen, daß auch verschiedene Zustände von Molybdän vorhanden sind, die vermutlich unterschiedliche Oxidationszustände oder Koordination mit der Oberfläche zeigen. Kürzlich (102) wurde die IR-Untersuchung bei tieferer Temperatur durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen das Bestehen von drei CO-Banden, von denen zwei nur zwischen -195 °C und 0 °C beobachtet werden. Zwischen 0 °C und Raumtemperatur wurde nur eine Bande beobachtet, die sich zu höheren Frequenzen verschiebt. Diese Verschiebung der CO-Bande, die vermutlich auf eine teilweise Oxidation von Molybdän zurückzuführen ist, erklärt die leichte Gewichtszunahme, die zwischen 0 °C und Raumtemperatur beobachtet wurde (Abb. 16).

Das Mo/CO-Verhältnis beträgt 10 bei -195 °C und 30 bei Raumtemperatur. Wenn man beide Temperaturgrenzen der CO-Adsorption betrachtet, findet man, daß bei -195 °C nur 10 % und bei Raumtemperatur nur ca. 3 % der Molybdänzentren mit CO belegt wurden. Es ist bekannt (67), daß die katalytisch aktiven Zentren Minderheitsspezies sind, die normalerweise 20 % nicht übersteigen. Früher wurde gesagt, daß CO nur an Zentren mit ungesättigter Koordination adsorbiert wird. Bei dreidimensionalen Strukturen sind diese Zentren an Kanten oder Ecken zu finden

(101), möglicherweise sind die aktiven Zentren für die CO-Adsorption Mo^{4+}-Zentren zuzuschreiben (67) (s. Schema 2 und 3). Die CO-Adsorption wurde wie die Sauerstoff-Adsorption auch an Nickel-promotierten Molybdänkatalysatoren durchgeführt. Die Adsorptionsisothermen wurden bei -195 °C gemessen. In Tabelle 13 sind alle Ergebnisse der CO-Adsorption zusammengefaßt. Wieder finden wir, daß bei Nickel-promotierten Katalysatoren die Reihenfolge der Imprägnierung eine große Rolle spielt. So wird festgestellt, daß der Katalysator, der am Ende mit Nickel imprägniert wurde, den größten CO-Adsorptionswert zeigt (ausgenommen Ni3Al6). Bei dem Katalysator, der zuerst mit Nickel imprägniert wurde, finden wir einen kleineren CO-Adsorptionswert als bei unpromotiertem Mo11Al6. Da Nickel sowohl in reduziertem als auch in oxidiertem Zustand CO kräftig adsorbieren kann, wurde am Ni3Al6-Katalysator die größte CO-Adsorption gemessen. Die höhere CO-Adsorption bei Ni3Mo12Al6 bestätigt noch einmal ein Zusammenwirken zwischen Nickel und Molybdän, was zur Erhöhung der katalytischen Aktivität des Katalysators führt (25).

4. TPR- und TPD-Untersuchung der NO-Adsorption an Mo11Al6

4.1. Versuchsdurchführung

i) Zuerst wurde der Katalysator ca. eine Stunde lang mit Sauerstoff bei 400 °C behandelt und anschließend bei der gleichen Temperatur in strömendem He ebenfalls eine Stunde lang behandelt.

ii) Die Reduktion mit strömendem H_2 wurde eine Stunde lang bei 500 °C

(Heizrate 15 K/min) durchgeführt, anschließend wurde bei der gleichen Temperatur in strömendem He eine Stunde lang behandelt.

iii) Nach der Vorbehandlung wurde NO 30 Minuten lang bei 35 °C adsorbiert.

iV) Nach der isothermen NO-Adsorption an reduziertem Mo11A16 wurde die TPD-Untersuchung bei einer Heizrate von 15 K/min bis 500 °C durchgeführt.

4.2. Ergebnisse und Diskussion der TPR- und TPD-Untersuchung an Mo11A16

Bei der TPR-Untersuchung (102) wurde festgestellt, daß die H_2O-Entwicklung nur ab 420 °C bemerkenswert ist. Das stimmt mit dem Bereich III (Abb. 8, Abschnitt 3.4.2.6.) überein, in dem die starke Reduktion von Mo11A16 beginnt.

Bei der isothermen NO-Adsorption bei 35 °C, die in Abbildung 20 dargestellt wird, kann man feststellen, daß nach 3-4 Minuten kein NO mehr adsorbiert wird. Die Entwicklung von N_2O verläuft parallel mit der NO-Adsorption. So ist anzunehmen, daß die Entwicklung von N_2O durch die NO-Adsorption hervorgerufen wird. Demzufolge tritt während der NO-Adsorption schon eine gewisse Oxidation des Katalysators ein, die sich beschreiben läßt, wie in Schema 5 dargestellt.

Die NO-Adsorption an Molybdänionen mit mehrfach ungesättigter Koordination (vermutlich Mo^{2+} (67)) führt nicht nur zur Bildung einer Dinitrosyl- oder Dimerenspezies, sondern auch zur Bildung von N_2O und

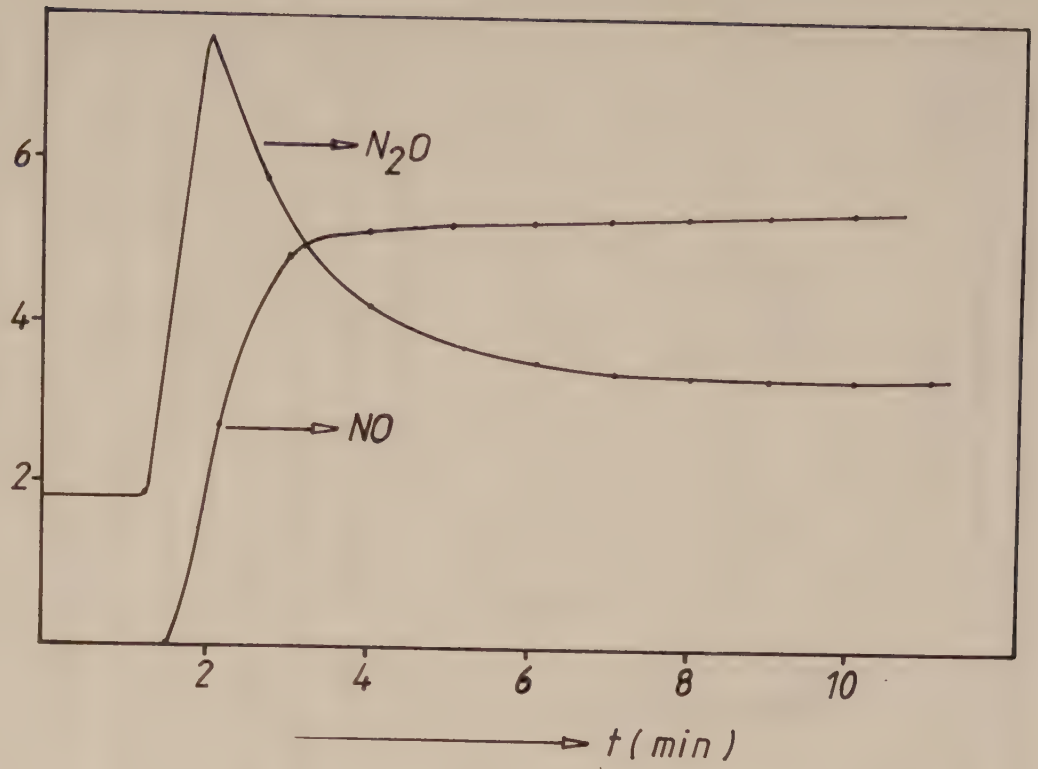
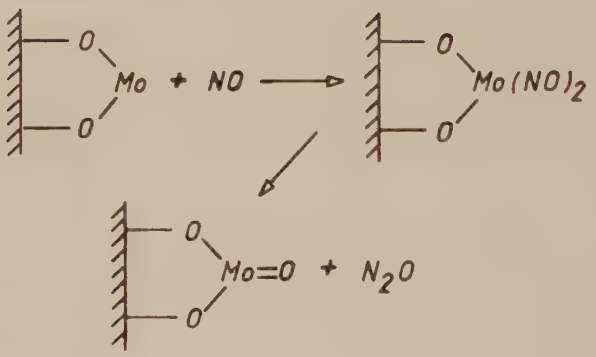


Abb. 20. Isotherme NO-Adsorption an reduziertem Mo11Al6

Sauerstoff, wobei die Sauerstoff-Atome zur Oxidation von Molybdänionen verbraucht werden. Ein ähnliches Verhalten haben Niwa et al. (103) für die NO-Adsorption an SnO_2 festgestellt. Sie finden NO-Adsorption an am stärksten reduzierten Zentren mit Zersetzung von NO zu N_2 und N_2O und Oxidation der Zentren durch Sauerstoffaufnahme auch bei Raumtemperatur.



Schema 5

In Abbildung 21 wird die temperaturprogrammierte Desorption von NO nach isothermer Adsorption vo NO dargestellt. Es wird sowohl NO als auch N_2O desorbiert. Die NO-Desorption erreicht ein Maximum bei ca. 150 °C, während die N_2O-Desorption ein breites Maximum zwischen 120 °C bis 300 °C zeigt. Es wurde kein H_2O oder NO_2 nachgewiesen. Die Entwicklung von N_2O wird hier wie bei der NO-Adsorption bei 35 °C in Schema 5, angenommen. Die Erhöhung der Temperatur bis 500 °C (Heizrate 15 K/min) begünstigt vermutlich die Entwicklung von NO und Zersetzung zu N_2O und die Oxidation der Molybdänzentren. So wird später durch IR-Spektroskopie festgestellt, daß nach der Desorption von NO bei 400 °C und wieder NO-Adsorption bei Raumtemperatur nur schwache NO-Banden

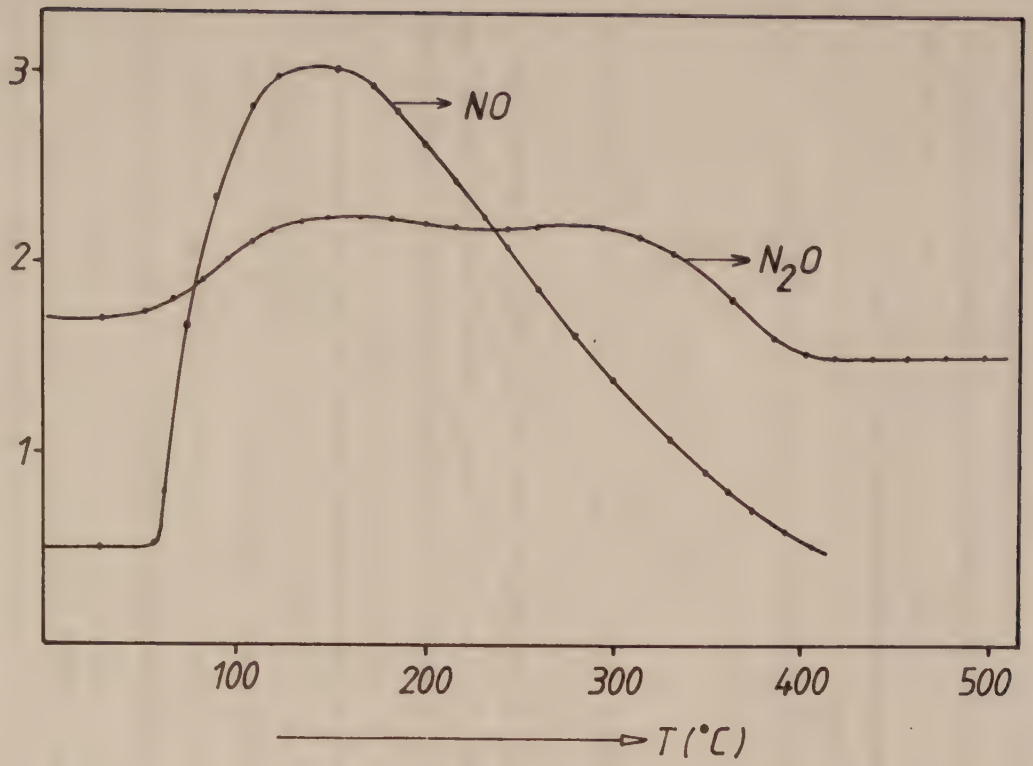
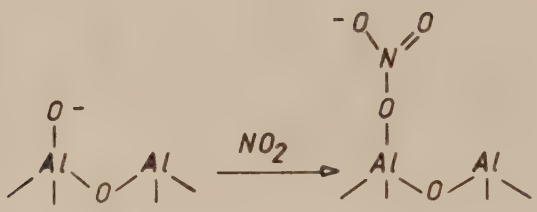


Abb. 21. TPD nach isothermer NO-Adsorption an reduziertem Mo11A16

beobachtet wurden.

Obwohl kein NO_2 nachgewiesen wurde, wird nicht ausgeschlossen, daß die Zersetzung von NO zu N_2O mit Oxidation von Molybdänzentren auch zur Bildung von NO_2 führen kann. Vermutlich beobachten wir kein NO_2, weil NO_2 am Träger adsorbiert wird. Die NO_2-Adsorption am Träger wird folgendermaßen dargestellt (Schema 6):



Schema 6

Durch IR-Spektroskopie wurde nach der NO-Desorptionsbehandlung eine Bande bei ca. 1380 cm^{-1} festgestellt, welche einer Nitratspezies an Al_2O_3 zugeordnet wird (104) (diese Bande wurde während der NO-Adsorption bei Raumtemperatur nicht beobachtet).

Ähnliche Spezies wurden von Parkyns (105,106) und Chuang et al. (107) bei der CO_2-Adsorption an Al_2O_3 und von Parkyns (108) bei der NO_2-Adsorption an Al_2O_3 vorgeschlagen.

5. Diffuse Reflexionsspektroskopie

5.1. Einleitung

Die Phänomene Absorption A, Streuung S und Reflexion R, die bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie

auftreten, können durch folgende Gleichung miteinander verknüpft werden (109-111):

$$A + S + R + T = 1 \qquad (8)$$

Dabei steht T für die Transmission der elektromagnetischen Strahlung. Im Fall der diffusen Reflexionsspektroskopie sollen Absorptionswerte klein ($A \rightarrow 0$) und $(R + S) > T$ sein. Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion

$$F(R_\infty) = \frac{(1- R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{a}{s} \qquad (9)$$

kann das diffuse Reflexionsvermögen R_∞ (wobei für die Probenschichtdicke $x \rightarrow \infty$ angenommen wird) leicht in Werte von $F(R_\infty)$ umgerechnet werden. Dazu muß der Streukoeffizient S von der Wellenlänge λ der elektromagnetischen Strahlung unabhängig sein. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn der mittlere Teilchendurchmesser $\bar{d}$ der Materie größer als die Wellenlänge ist ($\lambda < \bar{d}$).

5.2. Beschreibung der Apparatur

Die diffusen Reflexionsspektren der Proben werden mit einem Beckmann DK2A Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Registriert wird das diffuse Reflexionsvermögen R_∞ als Funktion der Wellenlänge . Der untersuchte Wellenlängenbereich erstreckt sich von 700 nm bis 250 nm. Als Lichtquelle diente eine Wolframlampe oberhalb 360 nm und eine H_2-Lampe unterhalb 360 nm. Als Detektor wurde im Wellenlängenbereich von

700 bis 250 nm ein Photomultiplier eingesetzt. Als Probengefäße wurden Küvetten aus Quarz mit 1 mm Fensterabstand (Probenschichtdicke) verwendet. Als Vergleichssubstanz wählt man $BaSO_4$ oder Al_2O_3.

5.3. Ergebnisse und Diskussion der diffusen Reflexionsspektren von NiMo-Katalysatoren

5.3.1. Oxidierter Zustand (70)

Sehr starke Liganden-Ladungsübertragungs(LCT)-Banden von Mo^{6+} (d^0/Sauerstoff) wurden zwischen 300 und 310 nm an allen Katalysatoren beobachtet. Die Lage der Banden sind bei promotierten Katalysatoren leicht zu höherer Wellenlänge verschoben als bei unpromotierten Katalysatoren, welche LCT-Banden zwischen 290 und 297 nm zeigen (58). Diese Absorption ist typisch für höhere Aggregate von Polymolybdatspezies, bei denen Mo^{6+} vermutlich oktaedrische Umgebung zeigt (58). Der sichtbare Bereich der optischen Spektren einer Katalysatorserie wird in Abbildung 22 dargestellt. Als Vergleichskatalysator wird auch Ni3Al6 (3 Gew. % NiO) gezeigt. Dieser Katalysator wurde nach der ersten Imprägnierung mit $Ni(NO_3)_2$ und darauffolgender thermischer Behandlung erhalten, und ist das Ausgangsmaterial für die zweite Imprägnierung mit Molybdatlösung. Der sichtbare Bereich von Ni3Al6 zeigt Banden bei 405, 575 und 612 nm, welche wie für Ni^{2+} in einem Oxidgitter vom Spinell-Typ zu interpretieren sind. Die Bande bei 405 nm kann der O_3-Bande von Ni^{2+} in oktaedrischer Koordination ($^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1(P)}$) (58) zugeschrieben werden. Das Dublett bei 575 und 612 nm ist höchst-

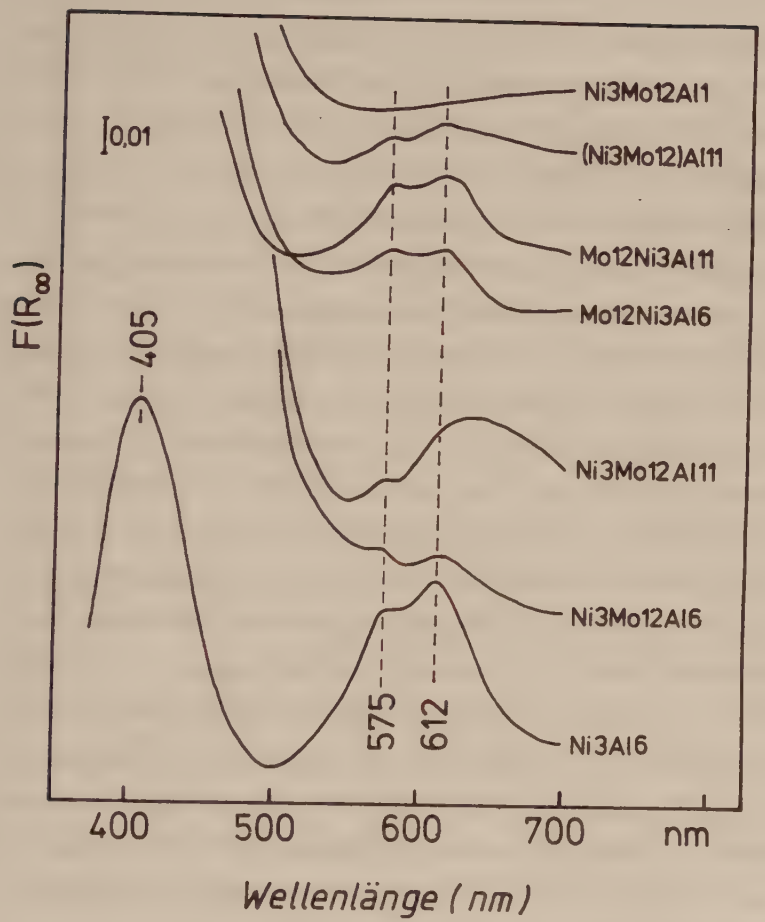


Abb. 22. Optische Spektren von Ni3Al6 und NiMo-Katalysatoren in oxidiertem Zustand

wahrscheinlich auf die t_3-Bande von Ni^{2+} in tetraedrischer Umgebung ($^3T_1 \longrightarrow {}^3T_1(F)$) zurückzuführen. die Aufspaltung wird durch Spin-Bahn-Kopplung verursacht. Beiträge von O_2-Banden ($^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) können nicht ausgeschlossen werden (58). Man kann annehmen, daß ein Oberflächenspinell in dieser Probe gebildet wurde, wie Lo Jacono et al. (114) beschrieben haben, obwohl die Spektren von Lo Jacono et al. und unsere Spektren nicht völlig identisch sind. Die O_3-Bande der promotierten Katalysatoren kann unglücklicherweise nicht beobachtet werden, weil sie mit der stärkeren LCT-Bande der Molybdänspezies überlappt. Jedoch zeigt der Vergleich zwischen Katalysatorspektren und Ni3Al6 eine deutlich geringere Intensität des t_3-Dubletts. Ni3Mo12Al6 zeigt keine Absorption im Bereich um 600 nm. Diese Beobachtung deutet auf eine reduziertere Zahl von Nickel in tetraedrischer Umgebung in Ni3Mo12Al6 als in der Ni3Al6-Probe hin. Außerdem scheint eine höhere Besetzung tetraedrischer Plätze erhalten zu bleiben, wenn die Nickelimprägnierung als erste erfolgt. Jedoch ist auch in diesem Fall die Besetzung von Tetraederplätzen durch Ni^{2+} kleiner als bei Ni3Al6. Es wird deshalb angenommen, daß entweder eine neue Verteilung von Ni^{2+}-Ionen im Spinell-Gitter durch die Molybdän-Spezies induziert wird oder Ni^{2+} in der Molybdänphase in oktaedrischer Koordination aufgenommen wird und wahrscheinlich aus tetraedrischen Plätzen des Spinell-Gitters abgezogen oder die Aufnahme auf Tetraederplätzen in Anwesenheit der Molybdatphase verhindert wird.

Die relativ starke und breite Bande zwischen 600 und 700 nm, welche nur bei Ni3Mo12Al11 beobachtet wurde, kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Sie kann vielleicht die Bildung einer hochdispersen NiO-Phase anzeigen.

5.3.2. Reduzierter Zustand

Die Abbildung 23 vergleicht die diffusen Reflexionsspektren des oxidierten und reduzierten Zustands (Reduktionsgrad α_h) von Ni3Al6 und Mo12Al6 im Wellenlängenbereich von 240 bis 800 nm. Es ist deutlich zu erkennen, daß Ni3Al6 nur unvollständig reduziert ist, wie die Absorption im Wellenlängenbereich von oktaedrisch (300 - 400 nm) und tetraedrisch (ca. 600 nm) koordiniertem Ni^{2+} im reduzierten Zustand zeigt. Für die Probe Mo12Al6 wird die starke LCT-Bande bei 310 nm während der Reduktion fast abgebaut und eine breite Absorption geringerer Intensität wird mit einem Maximum bei 330 nm und einer breiten Schulter zwischen 450 nm und 550 nm beobachtet. Dieses Spektrum ist ähnlich den von Giordano (115-116) und Praliaud (117) erhaltenen Spektren. Die Banden können als Ligandenfeld-Übergang von Mo^{4+} und Mo^{5+} verstanden werden. Die Banden bei 330 nm und bei ca. 500 nm kann man den $^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$-und $^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$-Übergängen von $Mo^{4+}(d^2)$ in verzerrt oktaedrischer Symmetrie zuordnen. Außerdem kann $Mo^{5+}(d1)$ in tetraedrischer Symmetrie zur Absorption bei 500 nm ($^2E \rightarrow {}^2T$) beitragen und das Vorhandensein von Molybdenyl MoO^{3+} und /oder bis-Molybdenylspezies kann nicht ausgeschlossen werden, obwohl die individuellen Banden dieser Spezies bei ca. 300, 400, 500 und 600 nm in der breiten Absorption von reduzierten Mo12Al6 nicht aufgelöst werden (Abb. 23). Die LCT-Banden der Katalysatoren Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6 in oxidiertem Zustand sind asymmetrisch zu höherer Wellenlänge (Abb. 24) verschoben, bedingt durch Beiträge der O_3-Bande nahe 400 nm, welche Ni^{2+} in oktaedrischer Sauerstoffumgebung anregen. Diese Asymmetrie ist deutlicher ausgeprägt für Ni3Mo12Al6 als für Mo12Ni3Al6, welches in Einklang ist mit der geringeren Intensität der Bande von tetraedrischem Ni^{2+} bei ca. 600 nm

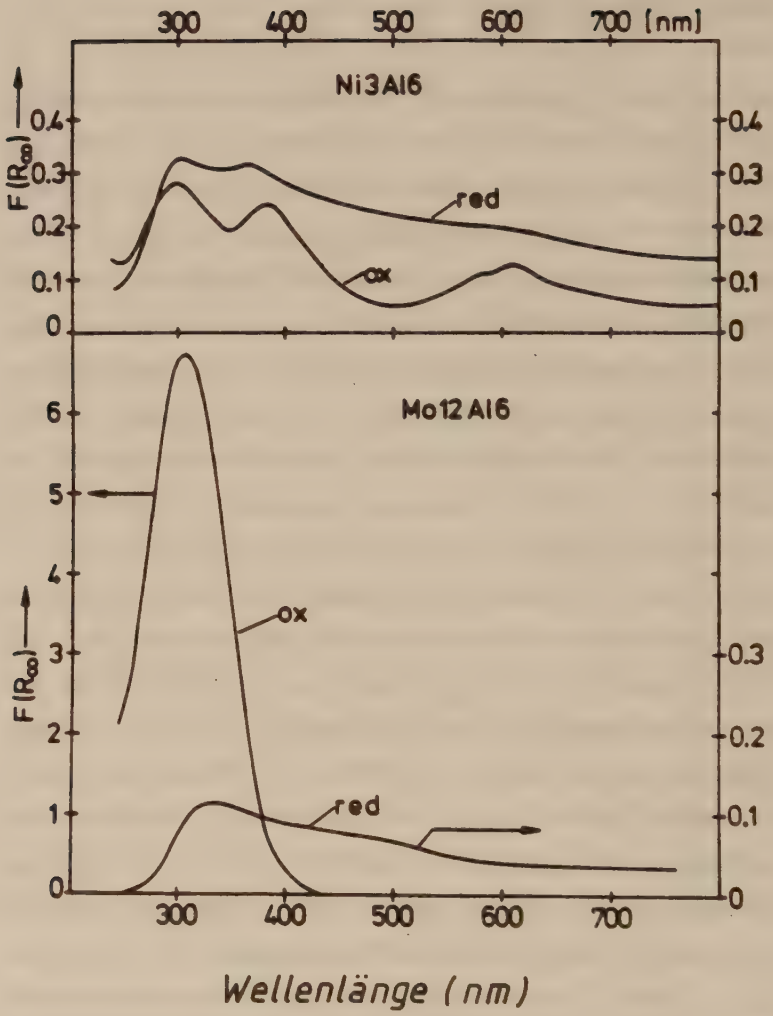


Abb. 23. Optische Spektren von Ni3Al6 und Mo12Al6 vor und nach der Reduktion

für Ni3Mo12Al6 und der höheren Ni^{2+}-Konzentration in der Molybdatschicht in dieser Probe wie oben für den oxidierten Zustand des Katalysators vorgeschlagen wurde. Während der Reduktion wird die LCT-Bande ($O^{2-} \longrightarrow Mo^{6+}(d^0)$) fast quantitativ abgebaut und eine breite Absorptionsbande wurde im sichtbaren Bereich beobachtet. Die Erklärung dieser Absorption ist schwierig, weil eine Überlappung von Ligandenfeld-Übergängen von nicht reduzierten Ni^{2+}-Ionen und von den unterschiedlichen Molybdänspezies in verschiedenen Oxidationszuständen und Umgebungen vorliegt. Die erkennbaren Banden können nicht wie bei der reduzierten Mo12Al6-Probe zugeordnet werden. Bei reduzierten Ni3Mo12Al6- und Mo12Ni3Al6-Katalysatoren findet man bedeutende Differenzen in der Struktur des Spektrums, was andeutet, daß die Obrflächenstruktur von reduzierten promotierten Katalysatoren durch das Atomverhältnis Ni/Mo in der Oberfläche beeinflußt wird. Daraus kann man schließen, daß Molybdenylspezies (Bande bei 365, 465 und 630 nm) in Mo12Ni3Al6 in höherer Konzentration vorliegt als bei Ni3Mo12Al6 Katalysatoren.

In Abbildung 24 kann man sehen, daß Ni^{2+} in tetraedrischer Umgebung fast quantitativ reduziert wird, eine Schlußfolgerung bezüglich des Reduktionsgrads von Ni^{2+} in oktaedrischer Umgebung ist nicht eindeutig möglich.

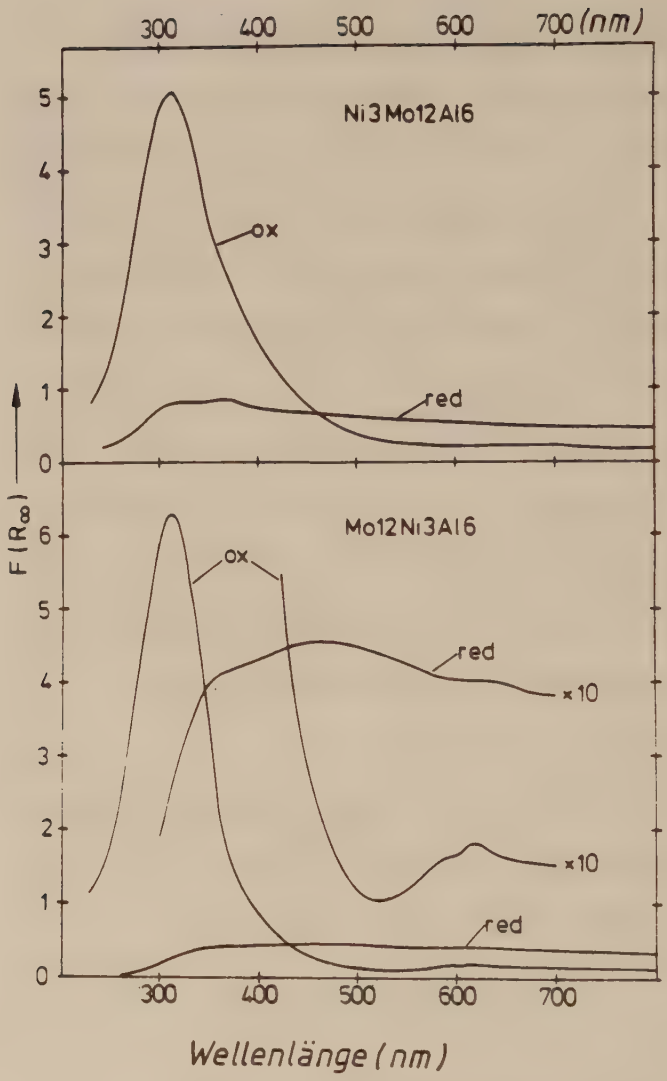


Abb. 24. Optische Spektren von Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6 vor und nach der Reduktion

5.4. Ergebnisse und Diskussion der diffusen Reflexionsspektren von Mo11Al6

5.4.1. Oxidierter Zustand

In Abbildung 25 wird das Spektrum von Mo11Al6 in oxidiertem Zustand dargestellt. Die Bande bei 300 nm wird durch Liganden-Ladungsübertragung (LCT) in Mo^{6+}-O verursacht (27, 52, 69, 118-120) (s. auch Mo12Al6, Abschnitt 5.3.1.).

5.4.2. Reduzierter Zustand

In Abbildung 25 wird auch das Spektrum von Mo11Al6 nach der Reduktion dargestellt. Während des Reduktionsvorganges wird die LCT-Bande breiter und verschiebt sich zu höheren Wellenlängen (115, 121, 122) (s. auch Mo12Al6, Abschnitt 5.3.2.).

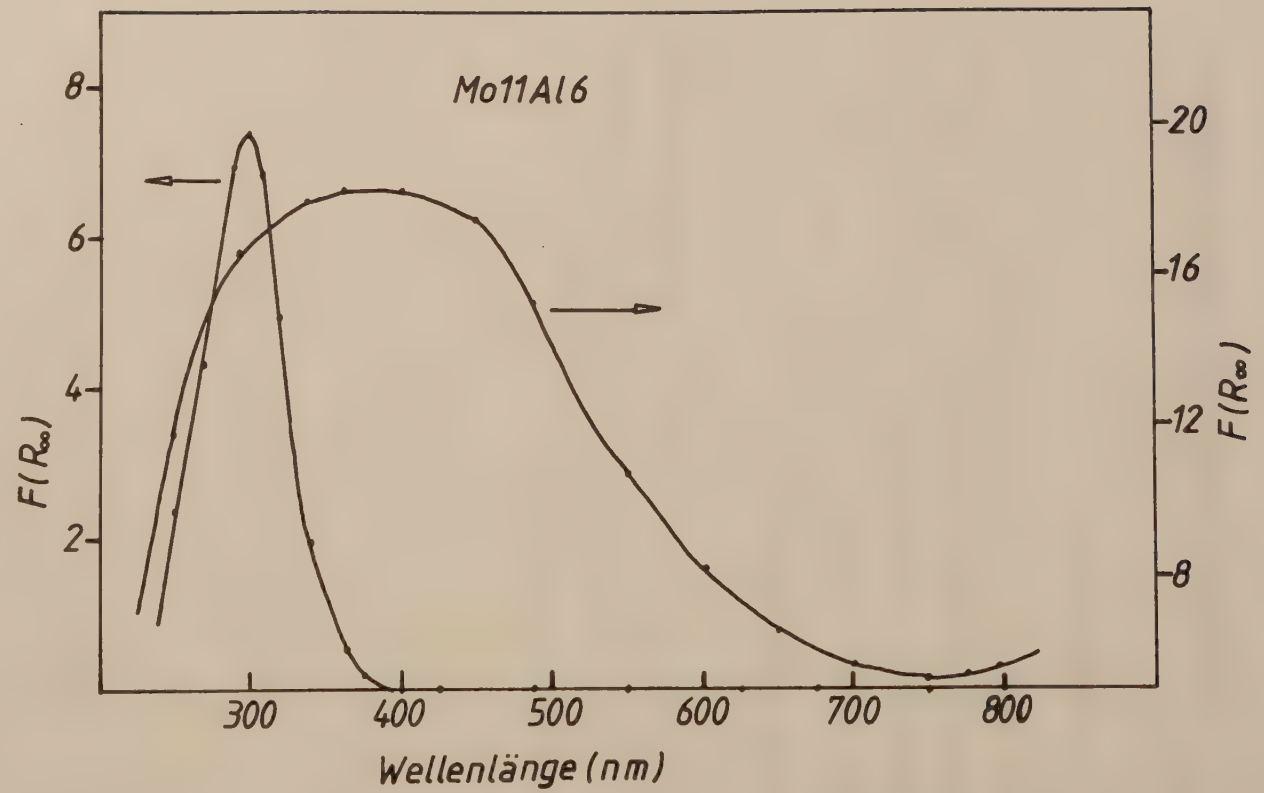


Abb. 25. Optisches Spektrum von Mo11Al6 vor und nach der Reduktion

6. IR-Spektroskopie

6.1 Beschreibung der Apparatur

Die IR-Zellenkonstruktion und die Versuchsanordnung sind in der Literatur beschrieben (123,124,42). Zur Durchführung der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente sind geringe Veränderungen vorgenommen worden. Pumpstand, Gasvorratsflaschen und Küvette mit IR-Turm wurden auf einen fahrbaren Wagen montiert. Die Spektren wurden mit einem Infrarotspektrometer, Typ 580 B der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Eine Opperman Quelle und ein Vakuumthermoelement mit CsI-Linse dienen als Energiequelle bzw. als Strahlungsempfänger.
Die Küvettenfenster waren CaF_2-Scheiben, die zwischen zwei Viton-O-Ringen gelagert, an den Küvettenkörper gepreßt werden. Die thermische Behandlung der Probe wurde in einem Ofen mit einem stufenlos regelbaren Transformator durchgeführt. Die Ofentemperatur wird mit einem geeichten Ni-CrNi Thermoelement gemessen.

6.2 Meßmethode

Die pulverförmigen Proben wurden in Form von Preßlingen untersucht. Die Preßlinge wurden bei Drucken von ca. 250 Kp/cm^2 hergestellt. Die verschiedenen Gase können der Meßzelle nach Evakuierung über ein Hahnsystem zugeführt und aus der Zelle wieder abgepumpt werden. Die Adsorption und die Behandlung mit O_2, H_2 und H_2S wurden stets in situ durchgeführt.
Die Probe kann zur thermischen Behandlung in die Heizzone gebracht werden. Die anschließende Spektrenaufnahme erfolgt bei der Temperatur der Probe im IR-Strahlungsfeld.

Vor dem Einsatz werden die Katalysatoren in folgender Weise vorbehandelt:

i) Sauerstoff-Behandlung

Die Katalysatoren werden in strömendem Sauerstoff bei 5oo°C eine Stunde lang behandelt. Anschließend werden sie unter dynamischem Vakuum bis $1o^{-3}$ Torr bei 5oo°C eine Stunde abgepumpt.

ii) Wasserstoff-Behandlung

Um die Reduktion der Proben durchzuführen, wird die Probe in strömendem Wasserstoff bei 5oo°C behandelt. Die Dauer der Wasserstoffreduktion beträgt eine Stunde. Danach wird ebenfalls eine Stunde bei 5oo°C bis $1o^{-3}$ Torr evakuiert.

iii) Schwefelwasserstoff-Behandlung

Die Sulfidierung der Katalysatoren erfolgt hauptsächlich auf zwei verschiedene Arten:

Sulfidierung I: Als Sulfidierung I wird die statische H_2S-Behandlung der Katalysatoren bezeichnet. Diese wird mit einem Gemisch von H_2/H_2S (1o/1) bei 4oo°C eine Stunde lang durchgeführt. Danach wird ebenfalls eine Stunde lang bei 4oo°C bis $1o^{-3}$ Torr evakuiert.

Sulfidierung II: Die Sulfidierung II erfolgt durch die Behandlung des Katalysators in einem strömenden Gemisch von H_2/H_2S (1o/1) bei 4oo°C eine Stunde lang. Am Ende der Sulfidierungszeit wird ebenfalls eine Stunde lang bei 4oo°C bis $1o^{-3}$ Torr evakuiert.

6.3 Literaturüberblick

Millman et al. (125) führten die Reduktion an Al_2O_3-getragenen Molybdänkatalysatoren in H_2 und CO durch. Bei der Reduktion mit H_2 bei 5oo°C mit anschließender Evakuierung und CO-Adsorption finden sie eine CO-Bande bei 219o cm^{-1}. Bei der Reduktion mit CO bei 5oo°C wurde eine CO-Bande bei 215o cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 219o cm^{-1} in Gegenwart von CO nachgewiesen. Nach 45 Minuten Evakuierung wurde nur die Bande bei 219o cm^{-1} beobachtet.

Peri (126) untersuchte die CO- und NO-Adsorption an Al_2O_3- und SiO_2-getragenen Molybdänkatalysatoren nach der Reduktion in Wasserstoff bei Temperaturen bis 9oo°C, um die Natur und Zahl der aktiven Zentren (koordinativ ungesättigte) zu bestimmen. Die Reduktion bei 7oo°C in H_2 (3o Minuten) unter statischen Bedingungen führt nach der CO-Adsorption zu einer Bande bei 219o cm^{-1}. Der Autor führte die Reduktion ebenfalls unter statischen Bedingungen eine Stunde lang bei 7oo°C durch, wobei diesmal der Wasserstoff viermal ausgetauscht wurde. Nach der Behandlung wurde die CO-Bande bei 219o cm^{-1} fast völlig abgebaut und es erscheint eine neue Bande bei ca. 217o cm^{-1}. Die einstündige Reduktion bei 8oo°C und anschließende CO-Adsorption bei Zimmer-Temperatur führt zu einer Bande bei ca. 2155 cm^{-1} und einer unterhalb 21oo cm^{-1} (CO/Mo^o). Bei der NO-Adsorption findet der Autor zwei NO-Banden (1815 cm^{-1} und 171o cm^{-1}). Die Intensität der Bande bei 171o cm^{-1} nimmt mit Erhöhung der Reduktionstemperatur bis 8oo°C ab, während die Bande bei 1815 cm^{-1} unverändert bleibt. Peri schlägt vor, daß die Bande bei 1815 cm^{-1} vermutlich auf Adsorption an Mo^o zurückzuführen zurückzuführen ist. Die relative Intensitätsänderung der NO-Banden, die Peri beobachtet hat, weist auf die gleichzeitige Existenz von mindestens zwei verschiedenen Molybdän-Zentren hin. Die Zentren könnten durch zwei

verschiedene Oxidationszustände oder zumindest unterschiedliche Umgebung (Koordination) an der Oberfläche charakterisiert sein.
Eischens und Pliskin (129) führten eine Untersuchung an Ni-SiO_2 Katalysatoren durch. Nach der CO-Adsorption finden sie eine Bande bei 2200 cm^{-1}. Sie vertreten die Meinung, daß die CO-Frequenz bei CO-Adsorption auf der Oberfläche von Ni-SiO_2 so hoch liegt, weil es sich um eine aktive Zwischenstufe der CO-Oxidation handelt. Die Struktur der auftretenden aktiven Spezies wird folgendermaßen beschrieben.

$$Ni_{(s)} \cdots\cdots O \cdots\cdots C \cdots\cdots O$$

Peri (127) findet auch nach der CO-Adsorption an Ni-SiO_2 eine Bande bei 2198 cm^{-1}. Er schreibt diese Bande der Existenz von starken Lewis-Säurezentren zu. Die höhere Frequenzlage der CO-Bande bei Molybdän-Katalysatoren und bei Ni-SiO_2 läßt sich durch das synergetische Metallcarbonyl-Modell erklären (128). Zur Beschreibung der Bindung Metall-CO benötigen wir die MO-Theorie. Danach überlappt ein besetztes Orbital von σ-Symmetrie des CO mit einem unbesetzten Orbital am Metall zu einer σ-Bindung. (σ-Donor-Bindung). Allerdings ist die σ- Donorwirkung des CO zu gering, um allein eine Bindung an das Metall zu bewirken. Dabei überlappt ein besetztes d-Orbital des Metalls mit dem leeren, 1 π^*-Molekülorbital des CO zu einer π-Bindung (π-Akzeptor-Bindung). So wird die von den σ-Donor-Bindungen an das Metall abgegebene Elektronendichte über die Rückbindung zu den CO-Molekülen fließen. Je kleiner die Wirkung der π-Rückbindung ist, desto mehr steigt die Absorptionsfrequenz der CO-Valenzschwingung (141). Normalerweise wird die Adsorption von CO als ionische Bindung betrachtet. Wird das Kohlenmonoxid als positives Ion adsorbiert,

so erscheint die CO-Frequenz oberhalb 2143 cm^{-1}. Wird das CO als negatives Ion adsorbiert, erscheint die CO-Frequenz unterhalb 2143 cm^{-1} (137). Millmann und Hall (95) führten eine IR-spektroskopische Untersuchung an reduzierten Al_2O_3-getragenen Molybdänkatalysatoren mit Hilfe von NO-Adsorption durch. Sie finden zwei NO-Banden bei 182o cm^{-1} und 171o cm^{-1} und schlagen eine NO-Adsorption auf Mo^{3+} Zentren in mehrfach ungesättigter Koordination vor.

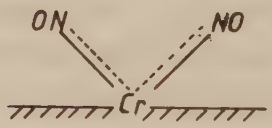
Um die Vergiftung von Molybdänkatalysatoren zu untersuchen, behandelten Howe und Kemball (13o) auf SiO_2 getragenes Hexacarbonylmolybdän mit NO. Sie finden zwei NO-Banden bei 181o cm^{-1} und 168o cm^{-1}. Diese zwei Banden hatten bei allen Experimenten immer das gleiche Intensitätsverhältnis. Dies deutet auf das Vorhandensein von $Mo(NO)_2$-Spezies hin. Diese Banden werden der symmetrischen (181o cm^{-1}) und der asymmetrischen NO-Streckschwingung (168o cm^{-1}) zugeschrieben. Die niederfrequente Bande bei 168o cm^{-1} wurde als Oberlappung zweier Banden bei 171o cm^{-1} und 168o cm^{-1} betrachtet. Die Autoren schlagen vor, daß die Bande bei 181o cm^{-1} und 168o cm^{-1} dem $Mo^{+}(NO)_2$ und die Bande bei 171o cm^{-1} dem $Mo^{3+}(NO)$ zugeordnet werden können.

Terenin und Roev (131), Eley et al. (132) und andere Autoren haben versucht, einen Zusammenhang zwischen Schwingungsfrequenz und Stärke der Adsorption von NO einerseits und der d-Konfiguration des Metall-Ions andererseits zu finden. Es ergab sich, daß bei Metall-Ionen mit gerader, ungepaarter d-Elektronenzahl nur eine koordinative Bindung entstehen kann, die sich leicht durch Pumpen bei Raumtemperatur wieder aufbrechen läßt, während für Metall-Ionen mit ungerader, ungepaarter d-Elektronenzahl die Paarung der 2p π *-Elektronen von NO erfolgen kann, wobei der Bindung Oberfläche-Adsorbat ein zusätzlicher kovalenter Charakter ver-

liehen wird.

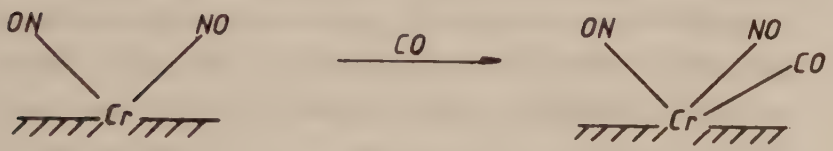
Demzufolge ist eine starke NO-Adsorption auf Molybdänkatalysatoren - laut Autoren - zu erwarten, nur wenn Molybdän in einem Oxidationszustand, +1, +3, +5 zu finden ist. Wie bekannt (133), wird NO nicht an Mo^{5+} adsorbiert, deshalb haben Howe und Kemball die NO-Adsorption Mo^{+} und Mo^{3+} zugeschrieben.

Yao und Rothschild (134) schreiben die zwei NO-Banden einem Cis-Dimeren mit C_{2v}-Symmetrie zu. Segawa und Hall (1o1) finden, daß die NO-Adsorption stets in Form von NO-Paaren erfolgt, woraus sie schließen, daß die NO-Adsorption an Plätzen mit mehrfach ungesättigter Koordination stattfindet. Gibt es eine dreidimensionale Struktur, dann sollten diese Plätze an Ecken oder Kanten vorliegen. Zechina et al. (138) erklären die Stabilität des Dinitrosyls, das auf Cr-Katalysatoren gebildet wird, als Folge der Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen. Durch diese Wechselwirkung entsteht ein delokalisiertes Molekül-Orbital, das sich folgendermaßen beschreiben läßt:



Eine einfache Modellüberlegung mittels des Modells des << linearen Kastens >> (135) zeigt zudem, daß ein Molekül mit delokalisierten Elektronen energieärmer sein muß, als ein Molekül mit lokalisierten Mehrfach-Bindungen. Garrone et al. (139) fanden eine starke gegenseitige Wechsel-

wirkung zwischen NO und CO, als sie die Adsorption beider Sondenmoleküle an Cr/SiO_2 durchgeführt hatten. Um die starke gegenseitige Wechselwirkung zu erklären, schlagen sie eine Koadsorption von NO und CO an dreifach koordinativ ungesättigten Cr^{2+}-Ionen vor.



Tanaka et al. (14o-142) nehmen in einer ausführlichen Arbeit über Isomerisierungs- und Hydrierungsreaktionen auf MoS_2 eine dreifach ungesättigte Koordination des Mo an. Sie beschreiben die aktiven Plätze auf MoS_2 mittels der Anionenleerstellenkonzentration, wobei die Olefin-Hydrierung auf dreifach koordinativ ungesättigten Mo-Ionen, die sich an Ecken von MoS_2 befinden, erfolgt. Die Autoren nehmen an, daß dreifach ungesättigte Koordinationsplätze an Ecken, zweifach ungesättigte an Kanten von MoS_2 Kristallen vorliegen. An einer Untersuchung an reduzierten und sulfidierten auf Al_2O_3-getragenen Molybdän-Katalysatoren finden Valyon et al. (67, 143), daß die NO-Adsorption am reduzierten Katalysator charakteristische Banden bei 1817 und 1713 cm^{-1} hervorrufen, während bei sulfidiertem Katalysator die Banden bei 1795 und 17o4 cm^{-1} erscheinen. Die schließen daraus, daß die Adsorption möglicherweise an Mo^{2+}-Zentren erfolgt (zwei Koordinationslücken am selben Mo). Reduzierte und sulfidierte Katalysatoren zeigen bei-

nahe gleiche Ergebnisse.

Durch Laser-Raman spektroskopische Untersuchung an sulfidierten Mo/Al_2O_3-Katalysatoren stellten Schrader et al. (144) in einer stufenweisen Sulfidierung bei 15o, 25o und 35o°C die Existenz von Molybdänoxisulfid, reduziertem Molybdat und einer Oberflächen "MoS_2"-Phase fest.

Es ist heute bekannt (126), daß bei der H_2/H_2S-Behandlung niedrigere Oxidationsstufen des Mo erreicht werden können als bei reiner Reduktion in Wasserstoff. So läuft die Sulfidierung bei 4oo°C (oder tieferer Temperatur) noch ab, während die H_2-Reduktion erst bei ca. 5oo°C stattfindet. So meint z.B. Massoth (5), daß die Sulfidierung der Molybdän-Katalysatoren unter milderen Bedingungen durchgeführt werden kann. Zabala et al. (145) vermuten, daß Molybdän nach der H_2/H_2S-Behandlung als MoO_2/MoS_2-Gemisch vorliegt. Armow et al. (146) schließen das Bestehen von Oxidsulfid-Spezies aus. Grange (1o) und Zabala et al. (147) finden, daß die Reduktion von ungetragenen und getragenen Molybdän-Katalysatoren in einem H_2/H_2S-Gemisch leichter läuft als in reinem Wasserstoff.

Da der sulfidierte Zustand der Katalysatoren die aktive Phase für HDS bildet, hat die Untersuchung von sulfidierten CoMo- oder NiMo-Katalysatoren in den letzten Jahren beträchtlich zugenommen. So wird die Struktur dieser Katalysatoren in sulfidiertem Zustand durch verschiedene Modelle beschrieben (siehe Abschnitt 1).

Ratnasamy et al. (6) stellten ein Modell vor, das die Lage von Cobalt in sulfidierten CoMo-Katalysatoren erörtert. Sie beschreiben das Modell als kleine Bereiche von MoS_2, in denen drei verschiedene Sulfidionen, S_a, S_b und S_c vorhanden sind. Die S_a-Atome liegen in den Basisflächen von MoS_2 vor, während die S_b und S_c an den Ecken und Kanten von MoS_2 vorliegen. Da jedes S-Atom mit unterschiedlicher Mo^{4+}-Ionenzahl gebunden ist,

besitzen sie auch unterschiedliche Ladung. Wegen der höheren negativen Ladung sind Sulfidionen an den Kanten der MoS_2-Bereiche reaktiver als solche in der Basisfläche. Die Aufnahme von Co^{2+}-Ionen an der Kante der MoS_2-Plättchen erhöht die Kristallitstabilität. So kann bei sulfidierten Mo/Al_2O_3-Katalysatoren, bei denen diese Stabilität fehlt, eine höhere Konzentration von Sulfidionen eliminiert werden, was zur Bildung einer höheren Konzentration von Anionenleerstellen an der Kante der MoS_2-Kristallite führt. Die Existenz dieser stark sauren, mehrfachen Leerstellen bringt jedoch den MoS_2-Kristalliten eine kleine Strukturstabilität. Außerdem werden die sulfidierten Mo/Al_2O_3-Katalysatoren schneller mit ungesättigten Molekülen (wie Diolefine und Olefine) desaktiviert. Das erklärt die höhere Aktivität von $CoMo/Al_2O_3$ gegenüber Mo/Al_2O_3 (148, 149). Topsoe und Topsoe (178) untersuchten Struktur und aktive Zentren von sulfidierten $CoMo/Al_2O_3$- und $NiMo/Al_2O_3$-Katalysatoren durch NO-Chemisorption. Für diese Katalysatoren zeigt die IR-Untersuchung, daß die NO-Adsorption an Co- oder Ni-Atomen und Mo-Atomen erfolgt. Die Anwesenheit von Ni- oder Co-Atomen führt zu einer Abnahme der NO-Adsorption auf Molybdänatomen, d.h., daß die Promotoratome die Kante an sulfidierten $NiMo/Al_2O_3$- und $CoMo/Al_2O_3$ belegen. Sie finden Hinweise für die Existenz einer Co-Mo-S- oder Ni-Mo-S-Struktur, die vorher durch Mössbauer-Emissions-Spektroskopie nachgewiesen wurde.

6.4 Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung an Mo11Al6, Mo12Al6 und Mo3Al6 Katalysatoren

6.4.1 Ergebnisse der Untersuchung an reduzierten Mo11Al6

6.4.1.1 CO-Adsorption

Wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, behandelt man die Probe zuerst in Sauerstoff und Wasserstoff. Abb. 26 zeigt Spektren des Katalysators Mo11Al6. Spektrum 1 nach der H_2-Behandlung dient als Untergrundspektrum. Im CO- oder NO-Bereich sind keine Banden zu beobachten. Adsorbiert man nach der Wasserstoffbehandlung CO an reduziertes Mo11Al6, so tritt eine Bande bei 2185 cm^{-1} auf, die der Streckschwingung von CO zugeschrieben wird (Spektrum 2). An der niederfrequenten Flanke der Bande bei 2185 cm^{-1} erscheint auch eine Schulter. Die Intensität der Bande zeigt Sättigung bei relativ niedrigen CO-Drucken (o.5 und 1o Torr CO, Spektren 2 und 3). Schon nach kürzerem Pumpen läßt sich die CO-Bande fast restlos abbauen (Spektrum 4).

6.4.1.2 NO-Adsorption

Um die NO-Adsorption durchzuführen, bringt man den reduzierten Katalysator eine halbe Stunde lang bei einem bestimmten Druck mit NO in Kontakt (1o Torr NO). Anschließend wird 3o Minuten bei Raumtemperatur bis $1o^{-3}$ Torr abgepumpt. Die Ergebnisse der NO-Adsorption sind in Abb. 26 zu sehen. Im Gegensatz zum CO wird NO sehr kräftig chemisorbiert (Spektrum 5). Im Spektrum 5 sind zwei NO-Banden bei 181o und 171o cm^{-1} zu beobachten.

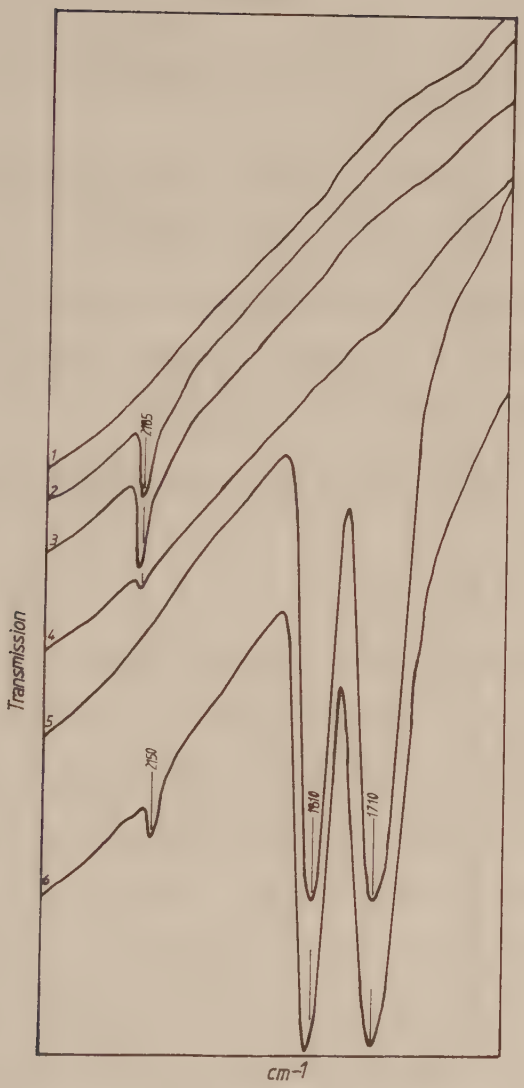


Abb. 26: CO- und NO-Adsorption an reduziertem Mo11Al6. 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C und 1 Std. bei 5oo°C evakuiert; 2. CO-Adsorption (o.5 Torr) bei RT; 3. CO-Adsorption (1o Torr) bei RT; 4. 15 Min. bei RT evakuiert; 5. NO-Adsorption (1o Torr) 3o Min. bei RT, anschl. 3o Min. bei RT evakuiert; 6. CO-Adsorption (5 Torr) bei RT.

6.4.1.3 CO-Adsorption nach der NO Vorbelegung

Nach der NO-Zugabe und anschließender Evakuierung der Probe in reduziertem Zustand, wurde die Probe mit 5 Torr CO behandelt. In Abb. 26 (Spektrum 6) kann man sehen, daß die charakteristische CO-Bande bei 2185 cm^{-1} nicht erscheint. Hingegen wird eine neue Bande bei 215o cm^{-1} mit vergleichsweise geringer Intensität beobachtet. Im Gegensatz dazu, scheint die CO-Adsorption keine Wirkung auf die NO-Adsorption auszuüben.

6.4.2 Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (I) Mo11Al6

6.4.2.1 CO-Adsorption

Die Sulfidierung (I) wurde im Abschnitt 6.2 beschrieben. Die Abb. 27, Spektrum 1 zeigt, daß an Mo11Al6 nach der H_2S-Behandlung im Carbonyl- oder Nitrosylbereich keine Banden festzustellen sind.
Mo11Al6 wurde nach der Sulfidierung (I) verschiedenen CO-Drucken ausgesetzt (1 bis 5o Torr CO). Die Ergebnisse sind in Abb. 27, Spektren 2 und 3 zu sehen. Das Spektrum 2 zeigt eine Bande bei 2135 cm^{-1}, die CO an Molybdän in linearer Konfiguration zuzuordnen ist (1 Torr CO).
Eine CO-Druckerhöhung (5o Torr CO) läßt die Intensität der Bande bei 2135 cm^{-1} nur leicht ansteigen, was auf Sättigung der Adsorptionsplätze bei relativ niedrigen Drucken hinweist. Zusätzlich tritt an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 2135 cm^{-1} eine Schulter auf (Spektrum 3). Nach einer Pumpzeit von 45 Minuten bei Raumtemperatur wird die Bande bei 2135 cm^{-1} vollständig abgebaut; eine schwache Bande bei 2145 cm^{-1} bleibt erhalten (Spektrum 4). Vermutlich ist diese Bande die Schulter, die

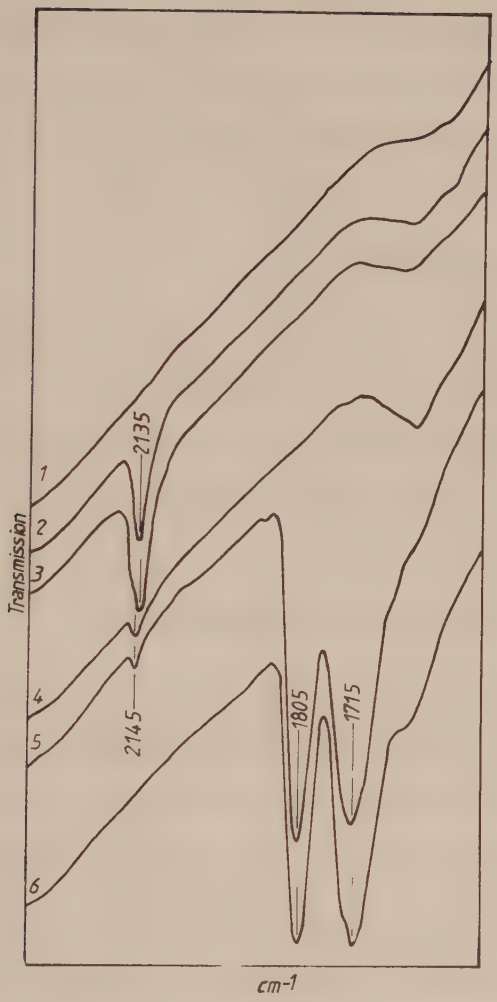


Abb. 27: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (I) Mo11Al6. 1. Statische Behandlung mit H_2/H_2S (1o/1) 1 Std. bei 4oo°C, anschl. 1 Std. bei 4oo°C evakuiert; 2. CO-Adsorption (1 Torr) bei RT; 3. CO-Adsorption (5o Torr) bei RT; 4. 45 Min. bei RT evakuiert; 5. NO-Adsorption (5 Torr) bei RT; 6. 3o Min. bei RT evakuiert.

an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 2135 cm^{-1} in CO-Atmosphäre beobachtet wurde (Spektrum 3). Den Spektren 2 und 3 ist zu entnehmen, daß die nach der H_2-Reduktion beobachtete CO-Bande bei 2185 cm^{-1} nicht mehr vorhanden ist.

6.4.2.2 NO-Adsorption

Die NO-Adsorption an sulfidiertem (I) Mo11Al6 ruft auch wie bei H_2-reduziertem Mo11Al6 zwei Banden bei 18o5 und 1715 cm^{-1} hervor. Abb. 27, Spektrum 5 zeigt, daß die NO-Banden nach der Sulfidierung (I) breiter und schwächer als nach reiner H_2-Behandlung erscheinen. Ihre Lage bleibt fast unverändert.

6.4.2.3 CO-Adsorption nach der NO Vorbelegung

Die Lage der CO-Bande, welche in Abb. 27, Spektrum 4 zu beobachten ist, bleibt nach der NO-Adsorption unverändert (Spektrum 5). Der vollständige Abbau der CO-Bande nach 3o Minuten Abpumpen zeigt, daß sie schwächer gebunden ist als vor der NO-Adsorption (Spektrum 6). Nach dem Abpumpen wurden der Probe 1 bis 5o Torr CO angeboten (Abb. 28, Spektren 1 und 2). Die CO-Bande erscheint wieder bei 2145 cm^{-1}. Nach der CO-Adsorption wurde bei Raumtemperatur 5 Minuten gepumpt, anschließend wurde unter ständiger Evakuierung der Probe eine Stunde lang bis 43o°C erhitzt (Abb. 28, Spektrum 3). Sowohl die CO-Bande als auch die NO-Banden sind nach der Behandlung nicht mehr zu sehen. Mo11Al6 wurde nach der thermischen Behandlung 1 Torr CO angeboten (Spektrum 4). Es wird eine Bande bei 2135 cm^{-1} und eine Schulter an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 2135

Abb. 28: CO-Adsorption an sulfidiertem (I) Mo11A16 nach der NO-Vorbelegung (Fortsetzung von Abb. 27). 1. CO-Adsorption (1 Torr) bei RT; 2. CO-Adsorption (5o Torr) bei RT; 3. 5 Min. bei RT und 1 Std. bei 43o°C evakuiert; 4. CO-Adsorption (1 Torr) bei RT; 5. 25 Min. bei RT evakuiert.

cm^{-1} beobachtet. Nach 25 Minuten Abpumpen ist noch eine Bande bei 2145 cm^{-1} zu sehen (Spektrum 5).

6.4.3 Ergebnisse der Untersuchung an sulfidierten (II) Mo11Al6

6.4.3.1 CO-Adsorption

Die Sulfidierung unter dynamischen Bedingungen wurde in Abschnitt 6.2 beschrieben.

Adsorbiert man nach der dynamischen Sulfidierung CO an Mo11Al6, so erscheinen zwei schwache Banden bei 211o und bei 2185 cm^{-1} (Abb. 29, Spektrum 2). Spektrum 1 dient als Grundspektrum (nach der Sulfidierung). Bei höheren CO-Angeboten (Spektrum 3, 15o Torr) bleibt die Intensität beider Banden unverändert, was auf eine Sättigung bei relativ niedrigen Drucken hinweist. Zusätzlich erscheint eine sehr schwache Bande bei 2155 cm^{-1}. Zwanzig Minuten später wurde bei höherer Ordinatendehnung noch einmal ein Spektrum aufgenommen (Spektrum 4), um die CO-Adsorptionszeitabhängigkeit zu beobachten; die Bande bei 2185 cm^{-1} war so breit, daß die Bande bei 2155 cm^{-1} nicht mehr zu sehen ist. Die CO-Banden werden nach fünfzehnminütigem Pumpen völlig abgebaut, was auf eine schwache Bindung hinweist (Spektrum 5).

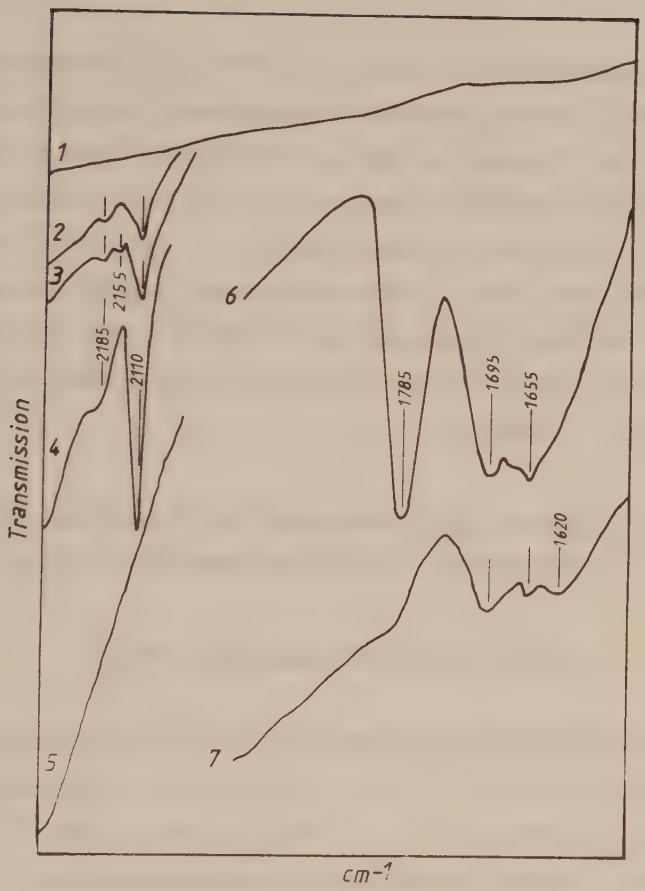


Abb. 29: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (II) Mo11Al6. 1. Dynamische Behandlung mit H_2/H_2S (1o/1) 1 Std. bei 4oo°C, anschl. 1 Std. bei 4oo°C evakuiert; 2. CO-Adsorption (1o Torr) bei RT; 3. CO-Adsorption (15o Torr) bei RT; 4. CO-Adsorption (15o Torr) 2o Min. später; 5. 15 Min. bei RT evakuiert; 6. NO-Adsorption (1o Torr) bei RT; 7. 3o Min. bei 2oo°C evakuiert.

6.4.3.2 NO-Adsorption

Die NO-Adsorption an sulfidiertem II Mo11Al6 führt zu zwei Banden bei 1785 und 1695 cm^{-1} (Abb. 29, Spektrum 6). Dem Spektrum 6 ist deutlich zu entnehmen, daß die NO-Banden nach der Sulfidierung (II) breiter erscheinen als nach der H_2-Behandlung. Ferner ist auch eine zusätzliche Bande bei 1655 cm^{-1} zu erkennen. Nach einer Pumpzeit von 3o Minuten bei 2oo°C läßt sich die Bande bei 1785 cm^{-1} fast restlos abbauen, während die Bande bei 1655 cm^{-1} und 1695 cm^{-1} noch deutlich zu erkennen ist (Spektrum 7). Gleichzeitig erscheint nach der thermischen Behandlung eine Bande bei ca. 162o cm^{-1} (Spektrum 7).

6.4.3.3 Ergebnisse der CO-Adsorption an Mo11Al6 nach verschiedener Sulfidierungsdauer bei 4oo°C unter dynamischen Bedingungen

6.4.3.3.1 Sulfidierung (II) bei 4oo°C während 15 Minuten

Adsorbiert man nach der Sulfidierung 1o Torr CO an Mo11Al6, so erscheint eine CO-Bande bei 211o cm^{-1}, die in Abb. 3o, Spektrum 1, zu sehen ist. Eine CO-Druckerhöhung (1oo Torr CO) läßt die Bande bei 211o cm^{-1} fast unverändert (Spektrum 2). Zusätzlich tritt eine schwache Bande bei 2185 cm^{-1} auf. Nach einer Pumpzeit von 3o Minuten bei $1o^{-3}$ Torr wird die Bande bei 2185 cm^{-1} restlos abgebaut, die Intensität bei 211o cm^{-1} wird sehr gering (Spektrum 3). Wenn man dieses Ergebnis mit demjenigen nach einstündiger Sulfidierung bei 4oo°C vergleicht, so findet man fast keinen Unterschied. Der Katalysator scheint sich bereits nach 15 Minuten in einem Zustand zu befinden, der dem nach 1 Stunde Sulfidierung sehr ähnlich ist.

6.4.3.3.2 Sulfidierung (II) bei 4oo°C während 5 Minuten

Nach fünfminütiger H_2/H_2S-Behandlung wird nach der CO-Adsorption (1o Torr CO) eine Bande bei 211o cm^{-1} beobachtet (Abb. 3o, Spektrum I). Bei einer CO-Druckerhöhung (1oo Torr CO) wird die Bande bei 211o cm^{-1} nur leicht intensiver und es erscheint eine neue schwache Bande bei 219o cm^{-1} (Spektrum II). Pumpt man die Probe 3o Minuten lang bei $1o^{-3}$ Torr, so verschwindet die Bande bei 219o cm^{-1} und die Bande bei 211o cm^{-1} wird schwächer und verschiebt sich leicht zu höheren Frequenzen (212o cm^{-1}) hin (Spektrum III). Dieses Experiment bestätigt, was in dem vorangehenden Abschnitt 6.4.3.3.1 gesagt wurde.

6.4.3.4 Ergebnisse der CO-Adsorption an Mo11Al6 nach verschiedener Sulfidierungsdauer bei 2oo°C unter dynamischen Bedingungen

6.4.3.4.1 Sulfidierung (II) bei 2oo°C während 5 Minuten

Nach der Sulfidierung (II) bei 2oo°C während 5 Minuten wird keine Bande beobachtet (Abb. 3o, Spektrum A).

6.4.3.4.2 Sulfidierung (II) bei 2oo°C während 6o Minuten

Schon bei dieser niedrigeren Temperatur kann man im Spektrum B (Abb. 3o) feststellen, daß die Probe fast denselben Zustand wie bei dynamischer H_2S/H_2-Behandlung nach einer Stunde bei 4oo°C erreicht. Um Mo11Al6 in Wasserstoff zu reduzieren, muß der Katalysator auf Temperaturen oberhalb 4oo°C erhitzt werden. Das ist ein klarer Beweis dafür, daß die Behandlung

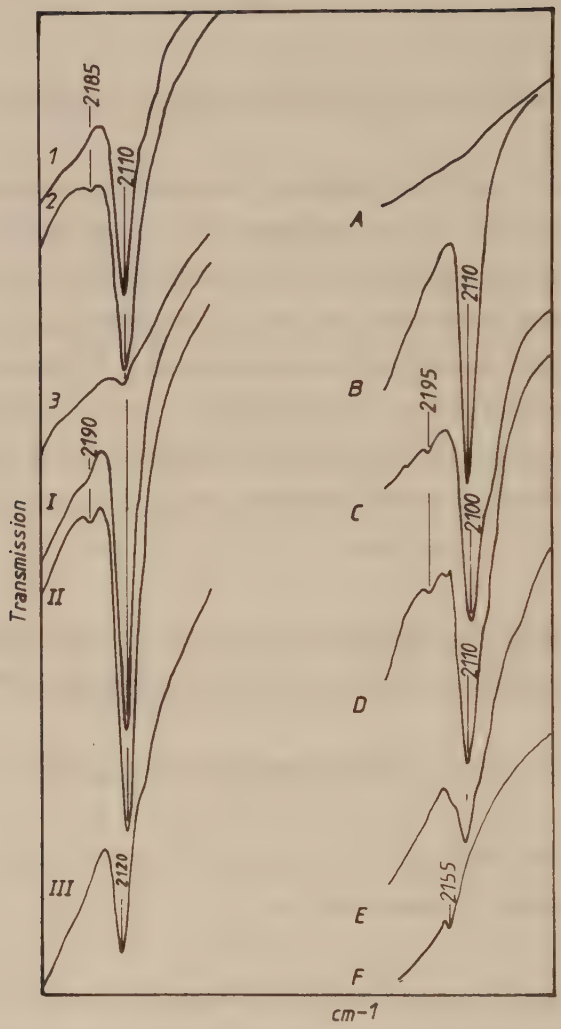


Abb. 3o: CO-Adsorption an sulfidiertem (II) Mo11Al6. 1. Dynamische Behandlung mit H_2/H_2S(1o/1) 1 Std. bei 4oo°C, anschl. bei 4oo°C evakuiert und CO-Ads.(1o Torr) bei RT; 2. CO-Ads. (1oo Torr) bei RT; 3. 3o Min. bei RT evakuiert; I. (Neuer Preßling) Dynamische Behandlung mit H_2/H_2S (1o/1) 5 Min. bei 4oo°C, anschl. 15 Min. bei 4oo°C evakuiert und CO-Ads.(1o Torr) bei RT; II. CO-Ads. (1oo Torr) bei RT; III. 3o Min. bei RT evakuiert; A. (Neuer Preßling) Dynamische Behandlung mit H_2/H_2S(1o/1) 5 Min. bei 2oo°C, anschl. 5 Min. bei 2oo°C evakuiert und CO-Ads.(1o Torr) bei RT, B.(wie A. aber 1 Std. bei 2oo°C, C.-H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C,anschl.CO-Ads. (1o Torr) bei RT. D-CO-Ads.(4oo Torr) bei RT; E. 15 Min. bei RT evakuiert; F. NO-Ads. (3o Torr) bei RT.

bei niedrigerer Temperatur in H_2/H_2S zur Sulfidierung und Reduzierung des Katalysators führt, während die Reduktion in reinem H_2 nur bei höherer Temperatur zu erreichen ist.

Nach der dynamischen Sulfidierung eine Stunde lang bei 2oo°C wurde die Probe in strömendem Wasserstoff eine Stunde lang bei 5oo°C behandelt.

Nach dem CO-Angebot (1o Torr CO) werden zwei Banden beobachtet, eine Bande erscheint bei 21oo cm^{-1} und die andere, wesentlich schwächere Bande bei 2195 cm^{-1} (Abb. 3o, Spektrum C). An der niederfrequenten Flanke der Bande bei 21oo cm^{-1} wurde auch eine breite Schulter beobachtet. Höheres CO-Angebot (4oo Torr CO) läßt die Intensität der Banden unverändert, was auf eine Sättigung bei niedrigen CO-Drucken hinweist (Spektrum D). Jedoch findet eine Verschiebung der Bande bei 21oo cm^{-1} zu 211o cm^{-1} statt. Nach einer Pumpzeit von 15 Minuten wird die Bande bei 211o cm^{-1} schwächer und es erscheint an der hochfrequenten Flanke der Bande eine Schulter (Spektrum E).

Nach der NO-Adsorption (29 Torr NO) wird die Bande bei 211o cm^{-1} völlig abgebaut und es erscheint gleichzeitig eine neue Bande bei 2155 cm^{-1} (Spektrum F).

6.4.4 Ergebnisse der thermischen Behandlung unter ständiger Evakuierung an reduziertem Mo11Al6 nach der NO-Adsorption

Nach der NO-Adsorption wurden die zwei üblichen NO-Banden beobachtet; die Bande bei 17oo cm^{-1} erscheint sehr breit (Abb. 31, Spektrum 1). Behandelt man die Probe bei 16o°C eine Stunde lang, so werden beide Banden schwächer, aber es ist deutlich zu erkennen, daß die Bande bei 181o cm^{-1} stärker zurückgegangen ist als die Bande bei 17oo cm^{-1} (Spektrum 2). Nach der

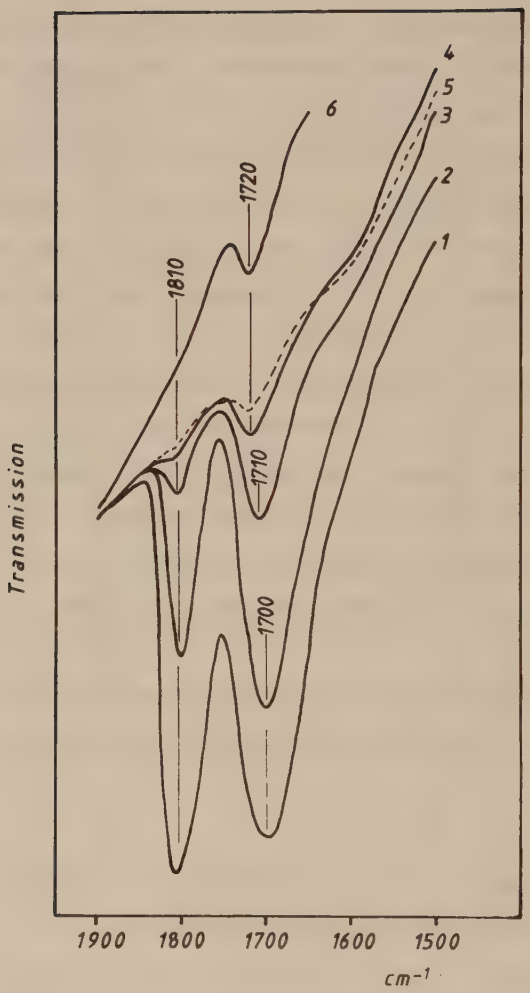


Abb. 31: Thermische Behandlung von reduziertem Mo11Al6 nach der No-Adsorption. 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 5oo°C evakuiert und NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 2. 1 Std. bei 16o°C evakuiert; 3. 1 Std. bei 225°C evakuiert; 4. 1 Std. bei 23o°C evakuiert; 5. 1 Std. bei 28o°C evakuiert; 6. 1 weitere Std. bei 28o°C evakuiert (Ordinatendehnung 2ox).

Behandlung bei 225°C wird dies noch deutlicher. Zusätzlich tritt eine leichte Verschiebung der Bande bei 17oo cm^{-1} zu höherer Frequenz auf (171o cm^{-1}, Spektrum 3). Hält man die Temperatur eine Stunde lang bei 23o°C, so erscheint die Bande bei 172o cm^{-1} (Spektrum 4). Nach der Behandlung eine Stunde lang bei 28o°C (Spektrum 5) und eine weitere Stunde lang bei 28o°C (Spektrum 6) wird nur noch die Bande bei 172o cm^{-1} beobachtet. Spektrum 6 wurde mit größerer Ordinatendehnung (2ox) aufgenommen.

6.4.5 Ergebnisse der thermischen Behandlung unter ständiger Evakuierung an sulfidiertem (I) Mo11Al6 nach der CO- und NO-Adsorption im Bereich zwischen 195o und 115o cm^{-1}

Die Probe wurde 1 Stunde lang mit einem Gemisch von H_2/H_2S (1o/1) bei 325°C sulfidiert (Abb. 32, Spektrum 1). Nach der Sulfidierung wird 1 Torr CO angeboten (Spektrum 2). In diesem Spektrum kann man die Bildung einer Bande bei ca. 156o cm^{-1}, die mit der Bande bei ca. 16oo cm^{-1} überlappt wird, und eine Bande bei 1475 cm^{-1} beobachten. Nach einer CO-Druckerhöhung (55 Torr CO) mit anschließender Pumpzeit von 3 Minuten bei $1o^{-3}$ Torr, bleibt das Spektrum fast unverändert (Spektrum 3). Nach der NO-Adsorption erscheinen die zwei üblichen Banden bei 181o und 172o cm^{-1}. Außerdem sind noch Banden bei 1585, 156o, 1475, bei 1385 und 123o cm^{-1} zu beobachten (Spektrum 4). Bei der thermischen Behandlung eine Stunde lang bei 29o°C, ist die Bande bei 181o cm^{-1} verschwunden und die Bande bei 172o cm^{-1} erscheint jetzt sehr schwach und breit bei ca. 174o cm^{-1}. Demgegenüber werden die Banden bei 1585, 156o cm^{-1} und die Bande bei 1385 cm^{-1} stärker als vor der thermischen Behandlung. Die Bande bei 123o cm^{-1} ist nicht mehr zu beobachten (Spektrum 5). Nach der thermischen Behandlung eine Stunde lang bei 4oo°C sind die Banden bei 1585 und 1475 cm^{-1} völlig abgebaut,

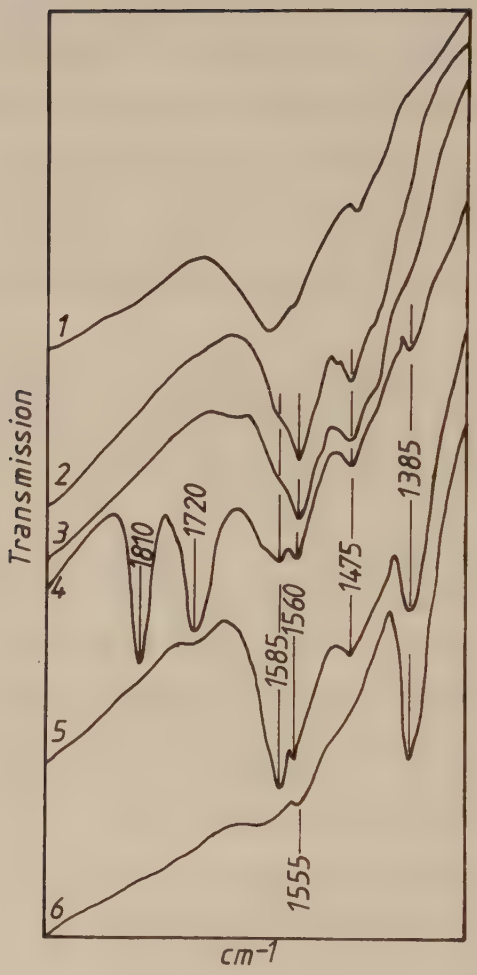


Abb. 32: Thermische Behandlung an sulfidiertem (I) Mo11Al6 nach der CO- und NO-Adsorption. 1. Statische Behandlung mit H_2/H_2S (1o/1) 1 Std. bei 325°C, anschl. 1 Std. bei 324°C evakuiert; 2. CO-Ads. (1 Torr) bei RT; 3. CO-Ads. (55 Torr) bei RT; 4. NO-Ads. (11 Torr) bei RT; 5. 1 Std. bei 29o°C evakuiert; 6. 1 Std. bei 4oo°C evakuiert.

und die Bande bei 1560 cm^{-1} verschiebt sich leicht zu niedrigerer Frequenz hin (1555 cm^{-1}) und erscheint sehr schwach, während die Bande bei 1385 cm^{-1} noch stärker wird (Spektrum 6).

6.4.6 Ergebnisse der Untersuchung an reduziertem Mo12Al6

6.4.6.1 CO-Adsorption

Nach der Behandlung mit H_2 eine Stunde lang mit anschließender einstündiger Pumpzeit bei 470°C, wurde die Probe 10 Torr CO angeboten. In Abb. 33, Spektrum 2, sind die üblichen Banden bei 2185 cm^{-1} und die Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 2188 cm^{-1} zu sehen. Nach einer Pumpzeit von 10 Minuten bei Raumtemperatur erscheint die Bande bei 2185 cm^{-1} mit geringerer Intensität (Spektrum 3).

6.4.6.2 NO-Adsorption nach der CO-Vorbelegung

Nach der NO-Adsorption 10 Torr NO wird die Bande bei 2188 cm^{-1} völlig abgebaut und es erscheint eine neue Bande bei 2145 cm^{-1} (Abb. 33, Spektrum 4). Das Spektrum 4 wurde in Gegenwart von NO aufgenommen. Im Spektrum 4 ist auch eine Bande bei 2245 cm^{-1} zu beobachten. Nach einer Pumpzeit von 30 Minuten erscheint die Bande bei 2145 cm^{-1} noch schwächer und die Bande bei 2245 cm^{-1} ist nicht mehr zu sehen (Spektrum 5). Im Bereich von 1900 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} erscheint das Spektrum komplexer. Dort sind die NO-Banden bei 1810 und 1710 cm^{-1} in Gegenwart von NO (Spektrum 6) und bei 1810 und 1710 cm^{-1} nach dreißigminütiger Pumpzeit (Spektrum 7) zu sehen.

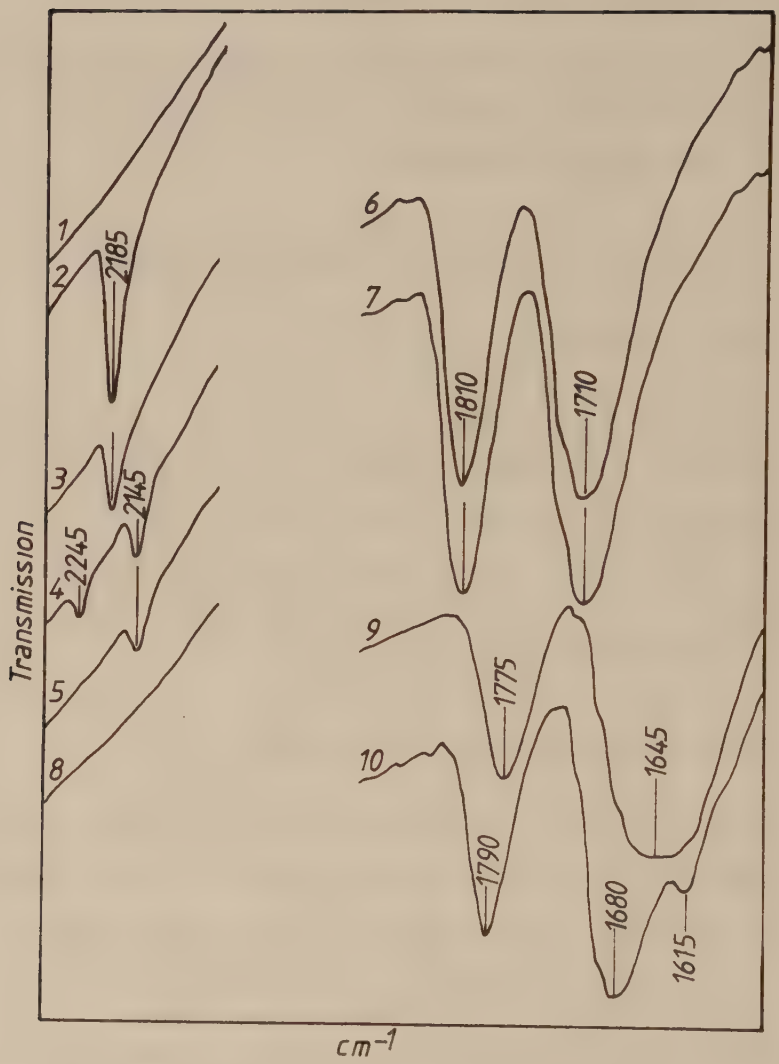


Abb. 33: CO-, NO- und NH_3-Adsorption an reduziertem Mo12A16. 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 47o°C evakuiert; 2. CO-Ads. (1o Torr) bei RT; 3. 1o Min. bei RT evakuiert; 4. NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 5. 3o Min. bei RT evakuiert; 6. wie 4.; 7. wie 5.; 8. und 9. NH_3-Ads. (25 Torr) bei RT; 1o. 18 Std. bei RT evakuiert.

6.4.6.3 NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Nach der NH_3-Adsorption (25 Torr NH_3) ist die Bande bei 2145 cm^{-1} völlig abgebaut,(Spektrum 8) und die Bande bei 1810 cm^{-1} wird zu tieferen Frequenzen (1775 cm^{-1}) verschoben, während die Bande bei 1710 cm^{-1} jetzt sehr breit und bei tieferen Wellenzahlen erscheint (gegen 1645 cm^{-1}, Spektrum 9). Die Spektren 8 und 9 wurden in Gegenwart von NH_3 (25 Torr) aufgenommen. Nach einer Pumpzeit von 18 Stunden bei Raumtemperatur erscheint die NO-Bande bei 1775 cm^{-1} zu höherer Frequenz (1790 cm^{-1}), während die breite Bande bei ca. 1645 cm^{-1} in zwei Banden bei 1680 und 1615 cm^{-1} aufgelöst ist (Spektrum 10).

Die Adsorption von NH_3 nach der NO-Vorbelegung wurde auch im Bereich zwischen 3800 und 3000 cm^{-1} und zwischen 1550 und 1100 cm^{-1} untersucht. So wird in Abb. 34, Spektrum 2 (in Spektrum 1 wird der Zustand der Probe nach der Vorbelegung mit NO dargestellt) die NH_3-Adsorption (25 Torr NH_3) mit anschließendem 18-stündigen Abpumpen vorgestellt. Deutlich sind in diesem Spektrum vier Banden bei ca. 3550 und 3365 cm^{-1} und bei 3265 und 3175 cm^{-1} zu erkennen. Im Bereich zwischen 1550 und 1100 cm^{-1} sind zwei Banden bei 1465 und 1260 cm^{-1} und eine Schulter bei 1410 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 34, Spektrum 4). Das Spektrum 3 nach der NO-Vorbelegung dient als Grundspektrum.

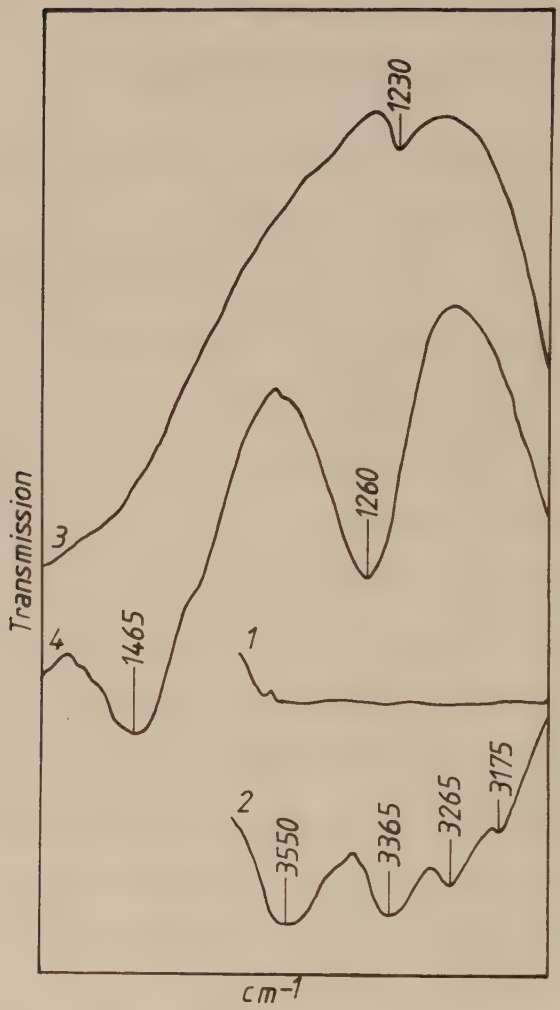


Abb. 34: NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung an reduziertem Mo12Al6. 1. NO-Adsorption (1o Torr) bei RT, anschl. 3o Min. bei RT. evakuiert; 2. NH_3-Adsorption (25 Torr) bei RT, anschl. 18 Std. bei RT evakuiert; 3. wie 1.; 4. wie 2..

6.4.7 Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (III) Mo12Al6

6.4.7.1 CO-Adsorption nach der Sulfidierung (III)

Der Katalysator Mo12Al6 wurde unter dynamischen Bedingungen mit H_2 eine Stunde lang bei 5oo°C reduziert, anschließend wurde die Probe bis $1o^{-3}$ Torr eine Stunde lang bei 47o°C abgepumpt. Die Probe wurde bis Raumtemperatur unter ständigem Vakuum gekühlt. Dann wurden bei Raumtemperatur 1o Torr H_2S der Probe angeboten, unter ständigem Vakuum wurde 15 Minuten bei 5oo°C gepumpt, anschließend mit 6oo Torr H_2 (statisch) eine Stunde lang bei 5oo°C behandelt. Nach der Evakuierung (3o Minuten bei 47o°C) wurden 1o Torr CO der Probe bei Raumtemperatur angeboten. Es wurde eine CO-Bande bei 21o5 cm^{-1} beobachtet (Abb. 35, Spektrum 1). Eine CO-Druckerhöhung (1oo Torr CO) läßt die Bande unverändert (Spektrum 2). Nach 3o Minuten Desorptionszeit bleibt die Lage der Bande unverändert aber sie wird schwächer (Spektrum 3). Nach der NO-Adsorption (13 Torr NO) wird die Bande bei 21o5 cm^{-1} völlig abgebaut und es erscheinen zwei Banden bei 2145 und 2245 cm^{-1} (Spektrum 4).

6.4.7.2 NO-Adsorption an sulfidiertem (III) Mo12Al6 nach der CO-Vorbelegung

Die Behandlung der Probe wurde in Abschnitt 6.4.7.1 beschrieben. Nach der NO-Adsorption (13 Torr NO) wird die Bande bei 21o5 cm^{-1} völlig abgebaut und es erscheinen zwei Banden bei 2145 und 2245 cm^{-1} (Spektrum 4). Die NO-Banden erscheinen bei 181o und 17oo cm^{-1} (Spektrum 5). Nach der thermischen Behandlung unter ständigem Vakuum bei $1o^{-3}$ Torr eine Stunde lang bei

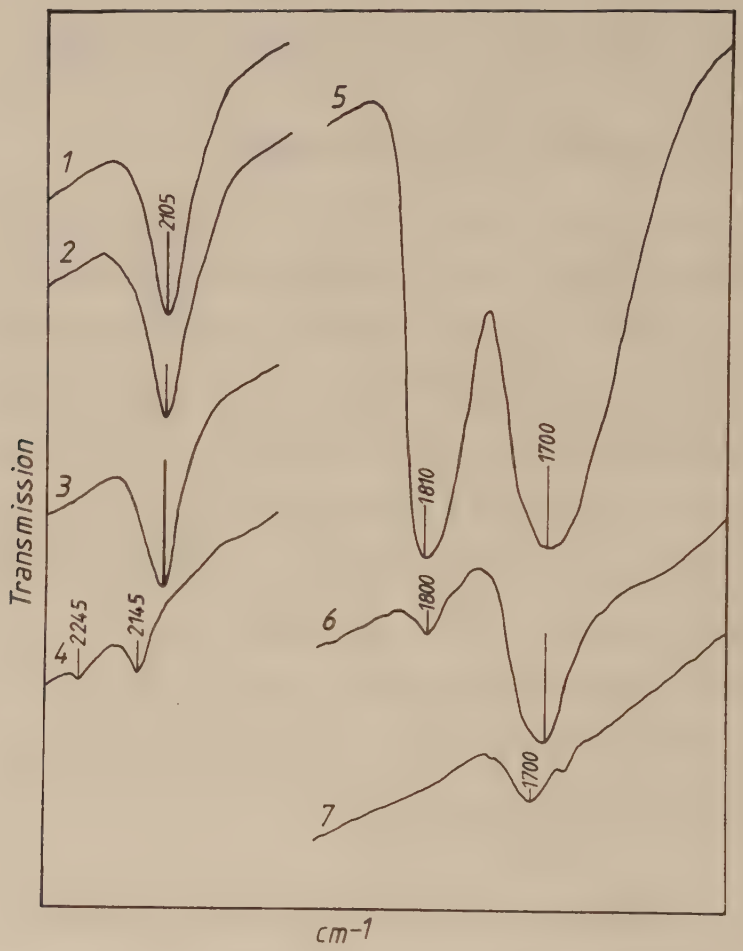


Abb. 35: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (III) Mo12Al6. 1. Dynamische H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 47o°C evakuiert. H_2-Ads. (1o Torr) bei RT, anschl. 15 Min. bei 5oo°C evakuiert. Statische H_2-Behandlung (6oo Torr) 1 Std. bei 5oo°C, anschl. 3o Min. bei 47o°C evakuiert. CO-Ads. (1o Torr) bei RT; 2. CO-Ads. (1oo Torr); 3. 3o Min. bei RT evakuiert; 4. NO-Ads. (13 Torr) bei RT; 5. wie 4.; 6. 1 Std. bei 26o°C evakuiert; 7. 1 Std. bei 33o°C evakuiert.

26o°C ist die Bande bei 181o cm^{-1} stark zurückgegangen und verschiebt sich zu 18oo cm^{-1}. Die Lage der Bande bei 17oo cm^{-1} bleibt unverändert (Spektrum 6). Die Probe wurde eine Stunde lang bei 33o°C behandelt, die Bande bei 181o cm^{-1} wurde völlig abgebaut,während die Bande bei 17oo cm^{-1} noch zu sehen ist und sich zu höherer Frequenz verschiebt (172o cm^{-1}, Spektrum 7).

6.4.8 Ergebnisse der Untersuchung an reduziertem Mo3Al6

6.4.8.1 CO-Adsorption

Die Probe wurde drei Stunden lang in strömendem H_2 bei 5oo°C behandelt (Abb. 36, Spektrum 1). Nach der Reduktion wurde die Probe mit 2o Torr CO behandelt. In Spektrum 2 sind zwei sehr schwache Banden bei 22oo und 215o cm^{-1} zu sehen. Im Bereich zwischen 19oo und 11oo cm^{-1} sind keine Banden zu beobachten (nicht gezeichnet). Nach einer Pumpzeit von 1o Minuten verschwindet die Bande bei 22oo cm^{-1}, während die Lage der Bande bei 215o cm^{-1} unverändert bleibt (Spektrum 3).

6.4.8.2 NO-Adsorption nach der CO-Vorbelegung

Nach der NO-Adsorption (2o Torr) ist die Bande bei 215o cm^{-1} verschwunden, und es erscheint eine Bande bei 2245 cm^{-1}. Im Bereich zwischen 19oo und 11oo cm^{-1} sind die zwei NO-Banden bei 181o und 171o cm^{-1} und weitere Banden bei 162o, 148o und 1225 cm^{-1} zu beobachten (Abb. 36, Spektrum 4). Nach der Evakuierung 13 Stunden lang bei Raumtemperatur und nach der thermischen Behandlung bei 95, 15o und 35o°C je eine halbe Stunde lang, unter

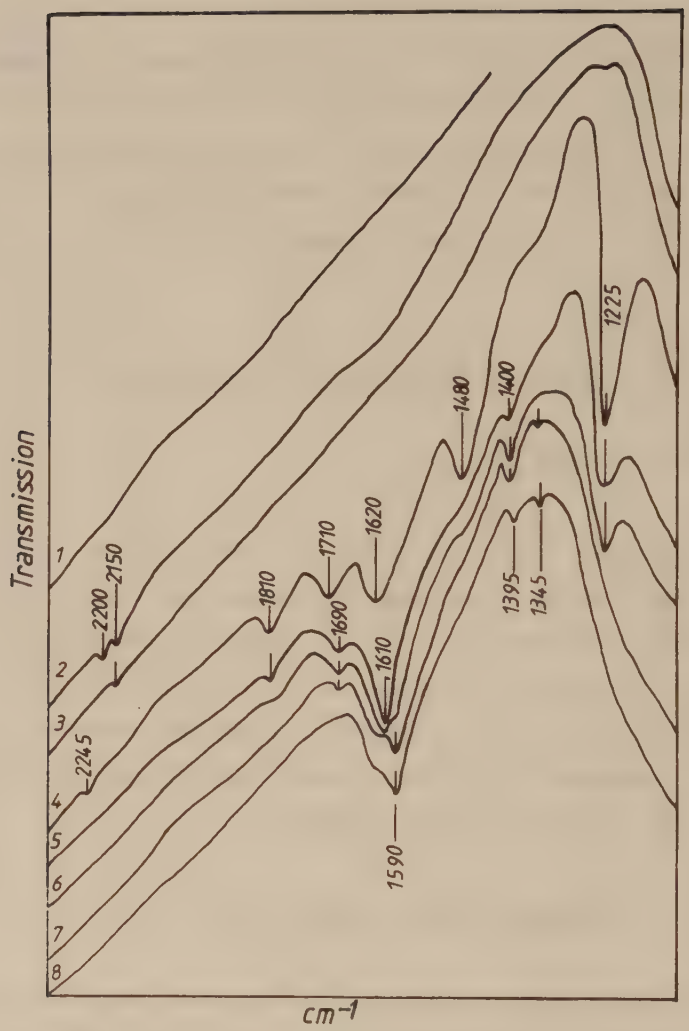


Abb. 36: CO- und NO-Adsorption an reduziertem Mo3Al6. 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C; 2. CO-Ads. (2o Torr); 3. 1o Min. bei RT evakuiert; 4. NO-Ads. (2o Torr) bei RT; 5. 13 Std. bei RT evakuiert; 6. 3o Min. bei 95°C evakuiert; 7. 3o Min. bei 15o°C evakuiert; 8. 3o Min. bei 35o°C evakuiert.

ständiger Evakuierung wurden folgende Änderungen bemerkt:

i) Nach der Evakuierung bei Raumtemperatur verschiebt sich die Bande bei 1710 zu niedrigerer Frequenz (1690 cm^{-1}). Die Intensität der Bande bei 1620 cm^{-1} nimmt beträchtlich zu und verschiebt sich zu 1610 cm^{-1} (Spektrum 5).

ii) Nach der Behandlung bei 95°C erscheint eine Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 1610 cm^{-1} und eine Bande bei 1400 cm^{-1}. Die Intensität der Bande bei 1225 cm^{-1} nimmt beträchtlich ab (Spektrum 6).

iii) Nach der Behandlung bei 150°C wird nur eine NO-Bande bei 1690 cm^{-1} beobachtet. Die Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 1610 cm^{-1} erscheint jetzt als aufgelöste Bande bei 1590 cm^{-1}, während die Bande bei 1610 cm^{-1} als Schulter an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 1590 cm^{-1} erscheint. Die Bande bei 1225 cm^{-1} wurde völlig abgebaut (Spektrum 7).

iv) Nach der Behandlung bei 350°C werden nur Banden bei 1590, 1395 und 1345 cm^{-1} beobachtet (Spektrum 8).

6.4.9 Ergebnisse der Untersuchung an sulfidiertem (I) Mo3Al6

6.4.9.1 CO-Adsorption

Nach der Sulfidierung (I) (Abb. 37, Spektrum 1) wurde die Probe mit 2o Torr CO bei Raumtemperatur behandelt (Spektrum 2). Es sind drei sehr schwache Banden bei 22oo, 2155 und 2145 cm^{-1} zu sehen, nach einer kurzen Pumpzeit von 1o Minuten sind alle CO-Banden verschwunden (Spektrum 3).

6.4.9.2 NO-Adsorption nach der CO-Vorbelegung

Nach der NO-Adsorption werden eine schwache Bande bei 2245 cm^{-1}, die zwei NO-Banden bei 181o und 171o cm^{-1} und Banden bei 1625, 148o, 1375 und 1225 cm^{-1} beobachtet. Nach der thermischen Behandlung (Spektren 5, 6, 7) sind nur Banden bei 1585, 1375 cm^{-1} und eine Schulter an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 1585 cm^{-1} zu beobachten.

6.5 Diskussion der Untersuchung an Mo11Al6, Mo12Al6, Mo3Al6

6.5.1 Reduzierter Zustand

6.5.1.1 CO-Adsorption

Die Carbonylbande, die bei Mo11Al6, Mo12Al6 und Mo3Al6 nachgewiesen wurde (Abb. 26, 33 und 36) ist CO-Molekülen zuzuordnen, die wahrscheinlich an Mo^{4+}-, Mo^{3+} oder Mo^{2+}-Zentren koordiniert sind. Das Auftreten nur einer deutlichen CO-Bande bei 2185 cm^{-1} wurde von verschiedenen Autoren beobachtet (125, 126). Durch XPS wurde an reduziertem Mo12Al6 das gleichzeitige

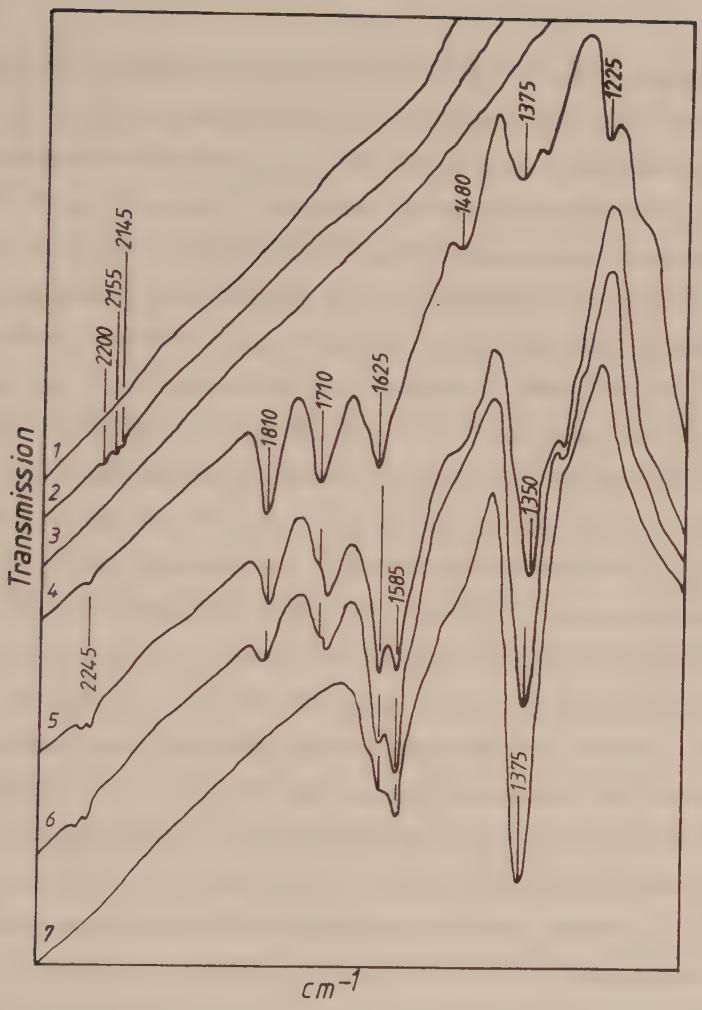


Abb. 37: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (I) Mo3Al6. 1. Statische Behandlung mit H_2/H_2S (1o/1) 1 Std. bei 4oo°C, anschl. 1 Std. bei 4oo°C evakuiert; 2. CO-Ads. (2o Torr) bei RT; 3. 1o Min. bei RT evakuiert; 4. NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 5. 13 Std. bei RT und 3o Min. bei 95°C evakuiert; 6. 3o Min. bei 15o°C evakuiert; 7. 3o Min. bei 35o°C evakuiert.

Vorhandensein von Mo^{6+}, Mo^{5+} und Mo^{4+} nachgewiesen, wobei Mo^{4+} die Hauptspezies bildet (68). Obwohl kein niedrigerer Oxidationszustand von Molybdän nachgewiesen wurde, kann man die Adsorption von CO oder NO an Molybdänionen mit Oxidationszustand niedriger als Mo^{4+} (z.B. Mo^{3+} und Mo^{2+}) nicht ausschließen. Die adsorbierte Menge von CO bei Sättigung, die man aus Abb. 15 (Adsorptionstemperatur = 2o°C) entnehmen kann, beträgt ca. 2 mg/g. Bei einem Reduktionsgrad von 92% bedeutet das, daß nur 1o % der gesamten gebildeten Mo^{4+} Ionen CO adsorbieren können. Betrachtet man nur die chemisorbierte CO Menge bei 2o°C (Abb. 15, Tabelle 12), so beträgt sie nur o.63 mg/g, entsprechend 3% der Molybdänionen. Diese Zahlen von Molybdänionen, die CO adsorbieren können, zeigen, daß entweder nicht alle Mo^{4+}-Ionen für die CO-Adsorption zugänglich sind, oder daß eine kleinere Zahl von Molybdänionen in niedrigerem Oxidationszustand als Mo^{4+} (Mo^{3+} oder Mo^{2+}) für die CO-Adsorption verantwortlich sind.

Es wurde mehrmals festgestellt (15o), daß die aktiven Zentren nur einen kleinen Teil der reduzierten Molybdänionen ausmachen, die normalerweise nicht mit der Hauptspezies übereinstimmen. Noch dazu, da die Voradsorption von NO die Adsorption von CO mit der charakteristischen Bande bei 2185 cm^{-1} nahezu vollständig blockiert, muß die Adsorption beider Sondenmoleküle an den gleichen koordinativ ungesättigten Molybdän-Zentren erfolgen. Die Spezies, die nach der NO-Adsorption gebildet wird, ist von fast allen Autoren als Dinitroxyl- oder Dimere Spezies bezeichnet (67, 1o1, 134) worden. Die Tatsache, daß die Molybdänzentren für die Adsorption von CO auch zwei Moleküle von NO adsorbieren können, zeigt, daß sie mehrfach koordinativ ungesättigt sind (95). Anhand von Schema 2 und 3 wird angeregt, daß diese Zentren vermutlich Mo^{2+} sein können (67).

Die Existenz einer Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 2185 cm^{-1} in den Fällen von Mo11Al6 und Mo12Al6 und einer sehr schwachen Bande bei 2150 cm^{-1} im Falle von Mo3Al6 weist auf das Vorhandensein mindestens zweier verschiedener Molybdänzentren für die Adsorption von CO hin. Diese Molybdänzentren müssen unterschiedlich sein, wenn nicht im Oxidationszustand, dann zumindest in der Umgebung oder in der Koordination mit der Oberfläche. Allgemein sagt man unter Betrachtung der d-Orbitale voraus, je kleiner die Koordinationszahl der Metallatome ist, desto größer wird die π-Rückbindung von d-Orbitalen, desto niedriger die Schwingungsfrequenz von adsorbiertem CO, und desto stärker die Metall-Kohlenstoff-Bindung (137).

Orgel (136) argumentiert, daß bei tetraedrischen Komplexen alle d-Orbitale an der Entstehung einer Doppelbindung beteiligt sind, während bei oktaedrischen Komplexen nur die dxy-, dxz-, dyz-Orbitale beitragen. So ergibt sich, daß mit steigender Koordinationszahl die Wirkung der π-Rückbindung abnimmt. Die Herabsetzung der π-Rückbindung bewirkt eine Schwächung der M-CO-Bindung. Es ist daher zu vermuten, daß die an Mo11Al6, Mo12Al6 beobachtete Bande bei 2185 cm^{-1} und die Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 2185 cm^{-1} CO auf Mo^{2+} in zwei unterschiedlichen Koordinationszuständen zuzuordnen ist. Entsprechend dem Orgel-Schema sollte die Rückbindung beider Spezies auch unterschiedlich sein, was zu zwei verschiedenen CO-Banden führt.

Möglicherweise spielen zusammen mit dem Vorhandensein von d-Elektronen auch Polarisationseffekte eine entscheidende Rolle (151). Polarisationseffekte sind um so ausgeprägter, je kleiner die Koordinationszahl ist. Ein CO-Molekül kann sich einem Molybdänion mit kleinerer Koordinationszahl stärker nähern als ein Molybdänion mit höherer Koordinationszahl.

Dadurch ist ein höherer Oberlappungsgrad zwischen den d-Orbitalen des Molybdäns mit niedrigerer Koordinationszahl möglich.

Die genannten Gründe geben eine Erklärung für die relativ schwache Bindung und hohe Frequenzlage der Bande bei 2185 cm^{-1}. CO-Liganden, deren Frequenz oberhalb 2143 cm^{-1} liegt, weisen auf einen höheren Beitrag von σ-Bindung oder einen geringen Beitrag von π-Rückbindung hin. Die Koordinationsbindung ist deshalb in solchen Fällen normalerweise schwach. Da die CO-Adsorption an reduzierten Molybdänkatalysatoren zu einer CO-Bande bei höheren Wellenzahlen (2185 cm^{-1}) führt, weist sie auf einen geringen Beitrag von π-Rückbindung hin und spricht für eine CO-Adsorption an Molybdänzentren in höherem Oxidationszustand (möglicherweise Mo^{4+}).

Zusammengefaßt kann man sagen, daß die vorliegenden Ergebnisse eine Entscheidung zwischen CO-Adsorption an Mo^{4+} oder Mo^{2+} (und möglicherweise auch an Mo^{3+}) nicht zulassen. So spricht die Lage der CO-Bande für die Adsorption an Mo^{4+}, demgegenüber die NO Blockierung der Bande bei 2185 cm^{-1} für die Adsorption an Mo^{2+}.

Es muß noch geklärt werden, warum die Intensität der CO-Bande so schwach gegenüber der NO-Bande aussieht. Das kann auf die schwache CO-Chemisorption zurückgeführt werden. So findet Yao (1oo) eine relativ große Menge reversibler CO-Chemisorption im Gegensatz zu NO. Bei der thermischen Behandlung von Mo11Al6 nach der NO-Adsorption wurde festgestellt, daß die NO-Banden nur bei einer Temperatur von 3oo°C unter ständigem Vakuum abgebaut werden. Das ist noch eine Bestätigung für die höhere Stabilität der NO-Chemisorption gegenüber der CO-Chemisorption.

6.5.1.2 NO-Adsorption

Die beiden Banden bei 1810 und 1710 cm^{-1} (Abb. 26, 33 und 36) sind vermutlich Dimeren- oder Dinitrosylspezies an Mo^{2+} zuzuordnen (siehe Schema 2 und 3 und Literatur (67)).
Bei ausführlicher Analyse der Abbildungen erkennt man, daß die Bande bei 1710 cm^{-1} in allen Fällen breiter als diejenige bei 1810 cm^{-1} erscheint. Vermutlich weist dieser Unterschied zwischen beiden Banden auf eine Oberlappung zweier verschiedener NO-Banden im Bereich 1710 cm^{-1} hin, wie Howe und Kemball (130) vorgeschlagen haben. Im Gegensatz zu Howe und Kemball, deutet die thermische Behandlung von Mo11A16 nach der NO-Adsorption (Abb. 31) an, daß die Dinitrosyl- oder Dimerenspezies verantwortlich sind für das Bandenpaar bei 1810 und ca. 1710 cm^{-1}. So weist die Bande bei 1720 cm^{-1}, die am Ende der thermischen Behandlung noch zu sehen ist, auf eine lineare Konfiguration Molybdän - NO hin. Der Oxidationszustand dieser Molybdänionen ist vermutlich:

i) Mo^{2+} mit anderer Koordinationszahl als derjenigen, der für die Adsorption der Dinitrosyl- oder Dimerenspezies verantwortlichen Mo^{2+}-Ionen.

ii) Oder - wie bei der CO-Adsorption gesagt wurde - Mo^{3+} mit einer kleineren Koordinationszahl als derjenigen der Mo^{2+}-Ionen.

So erfolgt die NO-Adsorption, wenn der Fall ii) angenommen wird, an Mo^{2+}-Ionen mit mehrfach freien Koordinationsstellen (Dimeren- oder Dinitrosylspezies und Mo^{3+}-Ionen mit nur einer Koordinationslücke (Mononitrosylspezies) (siehe Schema 2 und 3)).

Die stärkere Bindung der Mononitrosylspezies gegenüber der Dinitrosylspezies wird teilweise auf die Untersuchung von Terenin et al. (131) und Eley et al. (132) zurückgeführt. So ist die Adsorption von NO an Molybdänionen mit gerader, ungepaarter d-Elektronenzahl (Mo^{2+} z.B.) relativ schwächer als die NO-Adsorption an Molybdänionen mit ungerader ungepaarter d-Elektronenzahl (Mo^{3+} z.B.). Die Existenz von verschiedenen Dinitrosyl- und Mononitrosylverbindungen der Obergansmetalle wurde in der Vergangenheit von verschiedenen Autoren nachgewiesen. Cotton und Johnson (152) und Johnson et al. (153) haben durch Reaktion zwischen $Mo(CO)_6$ und ClNO die Dinitrosylverbindung $Mo(NO)_2Cl_2$ hergestellt. Sie meinen, daß NO als NO^+ koordiniert wird. Die Verbindung sollte ein Polymeres mit gerader Kette und den zwei NO in cis-Stellung sein.
$[Mo(NO)Cl_3]_n$ wurde aus $Mo(CO)_8Cl_4$ und NOCl hergestellt. Es wurde nachgewiesen, daß diese Verbindung immer mit $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$ verunreinigt ist. Auch andere Molybdänmononitrosyle und Dinitrosyle sind bekannt (156), wie $[Mo(NO)(dypy)Cl_3]$, $Mo(NO)(OPPh_3)_2Cl$, $Mo(NO)_2(py)_2Br_2$, $Mo(NO)_2(PPH_3)_2Br_2$. Eine ganze Reihe von Molybdänmononitrosyl-Verbindungen mit Oxidationszuständen von Molybdän 1+, 2+ und 3+ wurde von King et al. (155) hergestellt. Auch Davis et al. (156) und Johnson (157) berichten über die Herstellung von verschiedenen Mononitrosyl- und Dinitrosylverbindungen. Davis et al. z.B. finden für die Mononitrosylverbindung im Bereich zwischen 18o5 und 159o cm^{-1} drei Banden. Zwei dieser Banden (18o5 und 169o cm^{-1}) sind schwach und auf Verunreinigung durch $[Mo(NO)_2Cl_2]_n$ zurückzuführen, während die sehr starke dritte Bande bei 159o cm^{-1} einer Mononitrosylverbindung, vermutlich $[Mo(NO)Cl_3']_n$, zugeordnet wird. Die charakteristischen IR-Banden der genannten Verbindungen sowie unserer Mo/Al_2O_3-Katalysatoren sind zum Vergleich in Tabelle 14 zusammengefaßt. Es ist deutlich in Ta-

belle 14 zu erkennen, daß die Lage der NO-Banden unserer Katalysatoren vergleichbar ist mit z.B. $[Mo(NO)_2Cl_2]n$, $[Mo(NO)_2Br_2]_n$ und $Mo(NO)_2Cl_2[C_6H_5)_3P]_2$, wobei Unterschiede auf verschiedene Elektronegativität der Liganden zurückzuführen sind. Bemerkenswert ist, daß Molybdän in diesen Verbindungen einen formalen Oxidationszustand von 2+ besitzt.

Die NO-Bande, die nach der thermischen Behandlung an reduziertem Mo11Al6 nachgewiesen wurde, stimmt mit der NO-Bande von Mononitrosylverbindungen, wie z.B. $[MoCl_4NO]^-$, $[MoCl_3(NO)L_2]$, $[Mo(NO)(Ph_3PO)_2Cl_3]$ usw., fast überein. Bei allen diesen Mononitrosylverbindungen beträgt der formale Oxidationszustand von Molybdän 3+. Die oben angenommenen Oxidationszustände der Koordinationszentren an unseren Katalysatoren (2+ für die NO-Adsorption als Dimer- oder Dinitrosylspezies) stimmen also mit den in der Tabelle 14 angegebenen Oxidationszuständen anorganischer Verbindungen überein.

Es muß noch betont werden, daß die IR-Untersuchung der NO-Adsorption an Mo3Al6 zu den zwei üblichen Banden bei 1810 und 1710 cm^{-1} führt, obwohl der Reduktionsgrad in diesem Falle sehr gering sein muß. Diese Beobachtung scheint in Widerspruch mit der Annahme, daß die NO-Adsorption an Mo^{2+} und Mo^{3+} erfolgt. Niedrige Oxidationszustände von Molybdän wurden in der Vergangenheit für die Adsorption von NO an reduzierten Mo/Al_2O_3-Katalysatoren nicht betrachtet, weil das Spektrum erscheint, wenn der durchschnittliche Oxidationszustand noch nahe Mo^{6+} liegt (66). Interessanterweise findet Peri (158) Beweise für die Existenz von Cr^{2+} nach der Evakuierung von Chrom-Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C, während nur Cr^{3+} nach der Reduktion in Wasserstoff nachgewiesen wurde. Diese Beobachtungen geben eine Erklärung dafür, daß die adsorbierten NO-Spezies das gleiche Spektrum auf Mo/Al_2O_3-Katalysatoren, unabhängig vom Reduktionsgrad liefert (66). In anderen Worten heißt das, daß die

Tabelle 14: IR-Ergebnisse von reduzierten Mo/Al_2O_3-Katalysatoren nach der NO-Adsorption und den Referenzverbindungen

Probe	ν NO(cm^{-1})	Literatur
Mo11Al6	1810, 1710	diese Arbeit
Mo12Al6	1810, 1710	"
Mo3Al6	1810, 1710	"
Mo11Al6[a]	1720	"
$[MoCl_4NO]^-$	1715	(155)
$[MoCl_3(NO)L_2]$[b]	1700	(155)
$[MoCl_4(NO)L]^-$	1685	"
$[MoCl_5(NO)]^{2-}$	1670	"
$[MoCl_3(NO)L_3]$	1630	"
$[MoCl_3(NO)L_2]^-$	1600	"
$[MoCl_2(NO)L_3]$	1600	"
$[MoCl(NO)L_4]$	1540	"
$[Mo(NO)(Ph_3PO)_2Cl_3]$	1710	(154,155)
$[Mo(NO)(dipy)Cl_3]$	1705	(154,155)
$[Mo(NO)Cl_3]_n$	1590	(154,155)
$[Mo(NO)_2Cl_2]_n$	1805, 1690, 1600	(155)
$Mo(NO)_2Cl_2[(C_6H_5)_3P]_2$	1790, 1670	(155)
$[Mo(NO)_2Br_2]_n$[b]	1805, 1695, 1595	(153, 157)

(a) nach der thermischen Behandlung (s. Abb. 31)

(b) L = Neutral Ligande

gleichen Adsorptionszentren niedriger Oxidationszustände in kleiner Konzentration und mit besonderer Lage unter milden Bedingungen gebildet werden können.

6.5.1.3 CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Die Lage der Banden bei 2145-2150 cm^{-1}, die nach der CO-Adsorption an einer mit NO vorbelegten Probe entstanden sind, ist ähnlich der von anderen Autoren beobachteten, aber die Arbeitsbedingungen waren ganz anders. Zum Beispiel finden Millman et al. (125) an Mo/Al_2O_3-Katalysatoren, die in H_2 bei 500°C behandelt wurden, nur eine CO-Bande bei 2195 cm^{-1}, während Mo/Al_2O_3-Katalysatoren, die in CO reduziert wurden, eine Bande bei 2150 cm^{-1} zeigen. Sie gaben keine Erklärung für diesen Lagenunterschied der CO-Bande. Kazusaka et al. (159) finden an $Mo(CO)_6/Al_2O_3$-Katalysatoren CO-Banden bei 2160, 2050 und 1960 cm^{-1}. Sie vergleichen die Banden bei 2160 cm^{-1} mit der Bande bei 2150 cm^{-1}, die Millman et al. gefunden haben. Es ist hier anzunehmen, daß die 2160 cm^{-1}-Bande bei Kazusaka et al. auf einen niedrigeren Oxidationszustand des Molybdäns oder andere Koordinationszustände an der Oberfläche zurückzuführen ist. Man muß annehmen, daß die Bande bei 2150 cm^{-1} (125), bei 2160 cm^{-1} (159) und die Bande, die wir nach der CO-Adsorption an einer mit NO vorbelegten Probe zwischen 2145-2150 cm^{-1} nachgewiesen haben, aufgrund verschiedener Behandlung auf unterschiedliche Spezies zurückzuführen ist. Möglicherweise handelt es sich bei der Bande 2145-2150 cm^{-1} um ein Produkt der Reaktion zwischen CO und NO auf der Oberfläche des Katalysators, die zur Bildung von CN^- oder $[NCO]^-$ führt (160). Solymosi und Rasko (161) finden, daß die CO-Adsorption nach der NO-Adsorption an reduzierten Ir/Al_2O_3 eine

schwache Bande bei 2160 cm^{-1} hervorruft, die sie einer CN^--Spezies zuordnen. Müller-Litz et al. (162) finden auch eine Bande bei 2150 cm^{-1} nach der Adsorption von HCN an Ir/SiO_2. Rasko und Solymosi (163) haben eine Bande bei 2150 cm^{-1} nach der Adsorption von NO+CO an Cr_2O_3/Al_2O_3 nachgewiesen, welche sie CN^- zuordnen.
Kürzlich wurde festgestellt (102), daß die Adsorption von ^{15}NO zu keiner Verschiebung der Bande bei 2145 - 2150 cm^{-1} führt, was gegen die Existenz von CN^--Spezies in unseren Katalysatoren spricht. Es muß noch gesagt werden, daß die CO-Adsorption an Mo3Al6 zu einer schwachen Bande in diesem Bereich führt. Vielleicht ist diese Bande und die Bande, die in diesem Bereich nach der NO-Adsorption festgestellt wurde, auf dieselbe Spezies zurückzuführen.

6.5.1.4 NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Aus einer Zusammenfassung der Frequenzen, die in Zusammenhang mit unterschiedlichen chemisorbierten NH_3-Spezies stehen (165), werden die Banden, die nach der NH_3-Adsorption beobachtet werden, zugeordnet. So wird die Bande bei 3550 cm^{-1} einer $-NH_2$-Spezies zugeordnet, die vermutlich durch dissoziative Chemisorption an einem Säure-Base Paarzentrum entsteht (165):

$$[Al\text{-}O]_s + NH_3 \longrightarrow [Al\text{-}NH_2]_s + [OH]_s \qquad \text{(Gl. 10)}$$

Die Bande bei 3365 cm^{-1} wird koordinativ gebundenem NH_3 an Al^{3+} oder Mo^{6+} zugeordnet.

$$[Al^{3+}]_s + NH_3 \longrightarrow [Al^{3+} \longleftarrow NH_3]_s \qquad \text{(Gl. 11)}$$

$$[Mo^{\delta+}]_s + NH_3 \longrightarrow [Mo^{\delta+} \longleftarrow NH_3]_s$$

Die Bande bei 3265 cm^{-1} kann man auch koordinativ gebundenen NH_3-Spezies oder NH_4^+-Spezies zuordnen. Die Banden bei 1680 und 1465 cm^{-1} werden NH_4^+-Spezies zugeschrieben, während die Banden bei 1615 und 1260 cm^{-1} von koordinativ gebundenem NH_3-Spezies herrühren. So scheint NH_3 bevorzugt auf Al_2O_3 adsorbiert.
Die Bildung von NH_4^+-Spezies und die Koordination von NH_3-Spezies weist auf die Existenz von Bronsted- und Lewis-Säurezentren auf der Oberfläche der Katalysatoren hin. Die NH_3-Adsorption bewirkt eine Verschiebung der NO-Banden zu niedrigerer Frequenz (Abb. 34), die auf eine starke Wechselwirkung hindeutet.

6.5.2 Sulfidierter Zustand

6.5.2.1 CO-Adsorption

Die Verschiebung der Lage der CO-Bande um 40 cm^{-1} nach der Sulfidierung (I) bei Mo11Al6 (Abb. 27), um 75 cm^{-1} nach der Sulfidierung (II) bei Mo11Al6 (Abb. 29), um 80 cm^{-1} nach der Sulfidierung (III) bei Mo12Al6 (Abb. 35) bedeutet, daß entweder ein niedrigerer Oxidationszustand oder eine unterschiedliche Molybdänumgebung nach der Sulfidierung erreicht wurde. Es ist bekannt, daß bei der H_2/H_2S-Behandlung niedrigere Oxidationsstufen des Molybdäns erreicht werden können, als bei reiner Reduktion in H_2.
So läuft die Sulfidierung bei Mo11Al6 unter dynamischen Bedingungen schon bei 200°C (Abb. 31, Spektrum B), während die Reduktion mit H_2 erst bei 500°C stattfindet. Durch die H_2/H_2S-Behandlung kann Mo in eine niedrigere

Oxidationsstufe gebracht werden als mit reinem Wasserstoff. In anderen Worten heißt das, daß die CO-Frequenz bei niedrigerer Wellenzahl zu erwarten ist. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß Molybdän in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegt, die fähig sind, CO aufzunehmen. Das heißt, daß zwei oder vielleicht mehrere CO-Banden beobachtet werden können. Das könnte der Grund für das Auftreten verschiedener Banden bei Mo11Al6 und Mo3Al6 nach der Sulfidierung (I) sein (Abb. 27 und 37).

Eine zweite Erklärung für die Verschiebung der CO-Bande nach der Sulfidierung ist folgende: Während der H_2/H_2S-Behandlung werden Sauerstoff - gegen Schwefelionen - ausgetauscht. Da die Elektronegativität von S-Ionen kleiner ist als diejenige von Sauerstoffen, zeigt der Katalysator eine leichtere Reduzierbarkeit während der H_2/H_2S-Behandlung. So wird nach der Sulfidierung bei niedrigerer Temperatur als bei reiner H_2-Reduktion gleiche Oxidationsstufe erreicht, jedoch ist die Molybdänumgebung völlig unterschiedlich. Da die Schwefel-Ionen die Ladungsdichte an Molybdän gegenüber Sauerstoff erhöhen, ist zu erwarten, daß die CO-Bande bei niedrigerer Frequenz erscheint. Aufgrund der Ergebnisse der NO-Adsorption nach der Sulfidierung (I) (die Lage der Bande bleibt unverändert), der Sulfidierung (II) und (III) (bei Sulfidierung (II)) verschiebt sich die Lage der CO-und NO-Bande, demgegenüber verschiebt sich bei Sulfidierung (III) nur die Lage der CO-Bande während die Lage der NO-Bande unverändert bleibt), und der Reduktion und Sulfidierung (I) bei Mo3Al6 (der Reduktionsgrad bei Mo3Al6 muß sehr klein sein, jedoch sind die aktiven Zentren für die CO- und NO-Adsorption schon vorhanden), könnte angenommen werden, daß die Verschiebung der CO- und NO-Bande nicht auf einen niedrigeren Oxidationszustand zurückzuführen ist, sondern auf die zunehmende Ladungsdichte an Molybdän als Folge des Sauerstoff-Schwefel-Austausches.

6.5.2.2 NO-Adsorption

Die erwartete Verschiebung der NO-Bande zu niedrigeren Frequenzen als Folge der Sulfidierung wird also bei Sulfidierung (I) und (II) nicht beobachtet (jedoch verschiebt sich die Lage der CO-Bande zu niedrigeren Frequenzen hin, Abb. 27, 35, 37). Nur im Fall von Sulfidierung (II) wird die Verschiebung von CO- und NO-Banden deutlich gemacht. Man kann daraus schließen, daß die NO-Adsorption (Dimerenspezies) und CO-Adsorption an unterschiedlichen Molybdänzentren erfolgt (wie gesagt, NO-Dimerenspezies an Mo^{2+} und CO an Mo^{4+} oder Mo^{3+}), während die Mononitrosylspezies auf Mo^{3+} zugeordnet wird. Die Verschiebung der NO-Banden nach der Sulfidierung (II) aber nicht nach der Sulfidierung (I) und (III) wird auf die Bedingungen der unterschiedlichen H_2/H_2S-Behandlungen zurückgeführt.
So sind die Sulfidierung (I) und (III) unter milderen Bedingungen durchgeführt worden, während die Bedingungen bei der Sulfidierung (II) stärker sind. Es ist anzunehmen, daß die Sulfidierung bei den gewählten milden Bedingungen nur unvollständig ist. Okamoto et al. (164) finden bei einem unter milden Bedingungen sulfidierten MoO_3/Al_2O_3-Katalysator (S/Mo = o.36), daß die NO-Bande dieselbe Lage wie an H_2-reduzierten Katalysatoren hat. Demgegenüber finden sie eine Verschiebung der NO-Bande, wenn der Katalysator stärker sulfidiert wird. Laut Okamoto et al. bewirkt die Erhöhung der Ladungsdichte an Molybdän eine Verschiebung der NO-Bande zu niedrigerer Frequenz an sulfidierten Katalysatoren, verglichen mit reduzierten Katalysatoren. Auch Hall et al. (67) beobachten eine ähnliche Verschiebung der NO-Banden an sulfidierten Katalysatoren.
Nach der NO-Adsorption sowohl an sulfidierten als auch an reduzierten Proben, wurde manchmal (immer, wenn die Spektren in Gegenwart von NO aufgenommen wurden) eine sehr schwache Bande bei 2245 cm^{-1} beobachtet, die den

N_2O-Spezies zugeordnet wird. Das Vorhandensein wurde auch durch TPDE-Untersuchung an Mo11Al6 deutlich nachgewiesen (Abschnitt 4.2). Außerdem wurde auch nach der thermischen Behandlung an reduzierten und sulfidierten Proben eine Bande zwischen 1360 und 1400 cm^{-1} beobachtet. An sulfidiertem Mo3Al6 ist diese Bande vor der thermischen Behandlung zu sehen, aber nach der thermischen Behandlung nimmt die Intensität beträchtlich zu. Diese Bande ist auf SO_4^{2-} (179) zurückzuführen, auch wenn Beiträge von NO_3^--Spezies adsorbiert am Träger Al_2O_3 nicht völlig ausgeschlossen werden können (104).

6.5.2.3 CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Die Adsorption von CO nach der NO-Vorbelegung an sulfidierten (III) Mo12Al6 führt zum Abbau der CO-Bande bei 2105 cm^{-1} und zum Auftreten einer sehr schwachen Bande bei 2145 cm^{-1}.

6.6 Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung an Ni3Al6

6.6.1 Oxidierter Zustand

Die Probe wurde 4 Stunden lang bei 500°C in strömendem Sauerstoff behandelt, anschließend wurde sie eine Stunde lang abgepumpt (Abb. 38, Spektrum 1). Nach der CO-Adsorption (10 Torr CO) werden nur eine Bande bei 2190 cm^{-1} und eine Schulter bei 2220 cm^{-1} an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 2190 cm^{-1} (Spektrum 2) beobachtet. Beide Banden verschwinden nach einer zehnminütigen Evakuierungszeit.

6.6.2 Reduzierter Zustand

Die Probe wurde 3 Stunden lang bei 5oo°C in strömendem Wasserstoff behandelt, anschließend wurde sie eine Stunde lang bei 5oo°C evakuiert (Abb. 38, Spektrum 3).

6.6.2.1 CO-Adsorption

Nach der CO-Adsorption (5 Torr CO) werden noch die Bande bei 219o cm^{-1} und die Schulter bei 222o cm^{-1} an der hochfrequenten Flanke der Bande bei 219o cm^{-1} beobachtet. Außerdem kann man eine Bande bei 2o8o cm^{-1}, eine Schulter bei 2o5o cm^{-1} an der niederfrequenten Flanke dieser Bande und zwei schwache Banden bei 213o und 196o cm^{-1} beobachten (Abb. 38, Spektrum 4). Eine CO-Druckerhöhung bewirkt eine Zunahme der Intensität der Banden bei 2o5o und 219o cm^{-1} (Spektrum 5). Nach einer Evakuierungszeit von fast 2 Stunden, sind nur die Banden bei 2o8o cm^{-1} und die Schulter bei 2o5o cm^{-1} mit geringerer Intensität zu sehen (Spektrum 6).

6.6.2.2 NO-Adsorption

Nach der NO-Adsorption (1o Torr NO) beobachtet man nur eine breite Bande bei 1865 cm^{-1} (Abb. 38, Spektrum 7).

6.6.2.3 CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Die CO-Adsorption (6o Torr CO) nach der NO-Vorbelegung ruft deutlich nur eine Bande bei 219o cm^{-1} hervor (Spektrum 8), die nach kurzer Evakuierung fast völlig abgebaut wird.

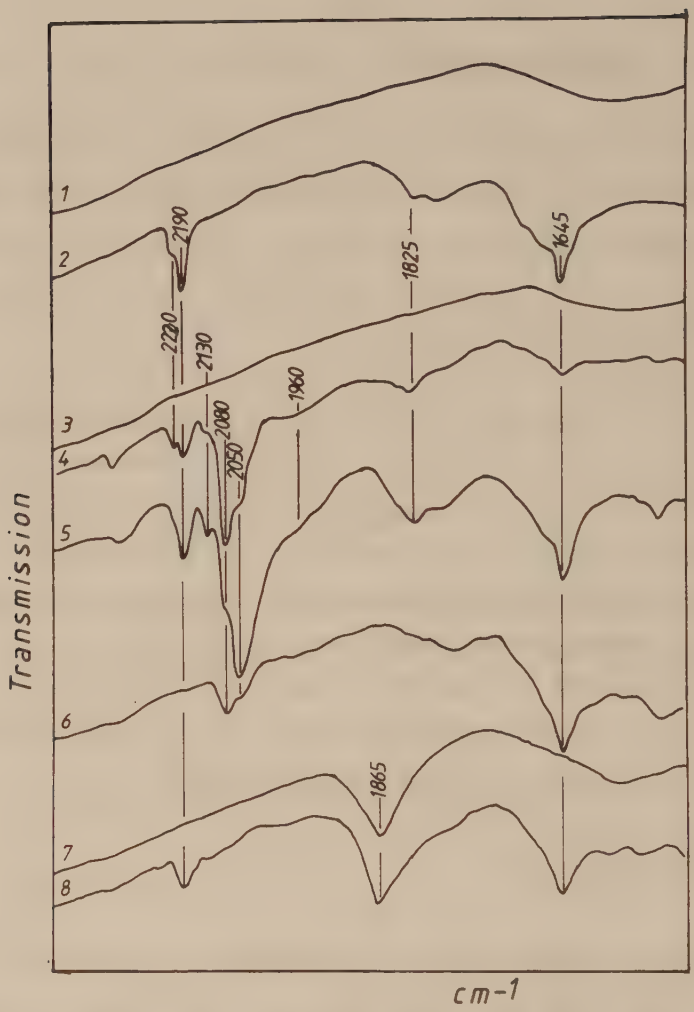


Abb. 38: CO-Adsorption an oxidiertem und reduziertem Ni3Al6. NO-Adsorption an reduziertem Ni3Al6. 1. Dynamische O_2-Behandlung 4 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 5oo°C evakuiert; 2. CO-Ads. (1o Torr) bei RT; 3. H_2-Behandlung 3 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 5oo°C evakuiert; 4. CO-Ads. (5 Torr) bei RT; 5. CO-Ads. (5o Torr) bei RT; 6. 2 Std. bei RT evakuiert; 7. NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 8. CO-Ads. (6o Torr) bei RT.

6.6.3 Sulfidierter (I) Zustand

6.6.3.1 CO-Adsorption

Nach der Sulfidierung (Abb. 39, Spektrum 1) wurde die Probe 3o Torr CO ausgesetzt (Spektrum 2). Im Carbonylbereich sind nur zwei Banden, eine sehr schwache bei 219o cm^{-1} und eine mit höherer Intensität bei 2o8o cm^{-1}. Beide Banden sind nach kürzerer Evakuierungszeit bei Raumtemperatur völlig verschwunden.

6.6.3.2 NO-Adsorption und CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Die Adsorption von NO ruft eine starke und sehr breite Bande bei 1825 cm^{-1} hervor (Spektrum 3). Ferner wird wieder eine Bande bei 136o cm^{-1} beobachtet, die Sulfationen zuzuordnen ist. Die Adsorption von 3o Torr CO nach der NO-Vorbelegung wird im Spektrum 4 dargestellt, dort sind nur zwei sehr schwache und breite Banden ca. 218o und 212o cm^{-1} zu sehen.

6.7 Diskussion der Untersuchung an Ni3Al6

6.7.1 Oxidierter Zustand

6.7.1.1 CO-Adsorption

Die Banden bei 222o cm^{-1} und 219o cm^{-1}, die im oxidierten Zustand nachgewiesen wurden, weisen auf zwei CO-Spezies hin, die schwach und in unterschiedlicher Form gebunden werden (127). Die Plätze, die die Banden bei 222o und 219o cm^{-1} verursachen, sind auch Zentren für die NH_3-Adsorption (127).

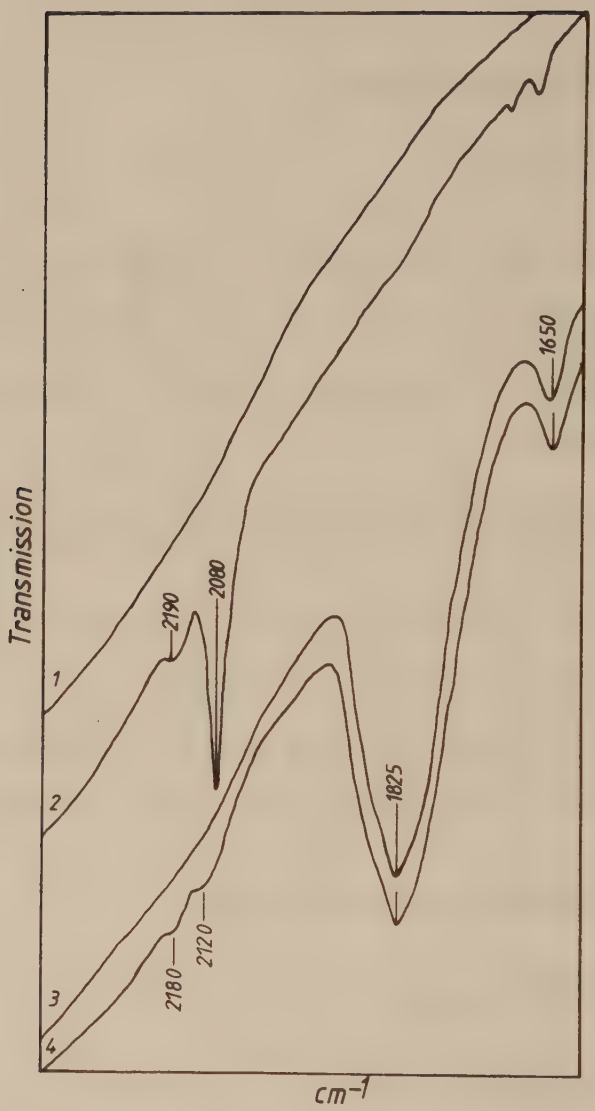


Abb. 39: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (I) Ni3Al6. 1. Statische Behandlung mit H_2/H_2S (1o/1) 1 Std. bei 4oo°C, anschl. 1 Std. bei 4oo°C evakuiert; 2. CO-Ads. (3o Torr) bei RT; 3. NO-Ads. (11 Torr) bei RT; 4. CO-Ads. (3o Torr) bei RT.

Diese Zentren enthalten unvollständig koordinierte Nickelionen. Carbonylfrequenzen oberhalb der Gasphasenfrequenz von 2143 cm^{-1} müssen typischerweise kationischen Koordinationszentren zugeordnet werden (166). So findet man, daß die CO-Adsorption im Falle von α-Cr_2O_3 durch Pyridin (167), im Falle von Cr_2O_3/SiO_2 durch Nitrile (168), die charakteristische Oberflächenaddukte mit Kationen bilden, und im Falle von NiO/SiO_2 durch NH_3 (127) gehemmt wird. Außerdem wird an mit divalenten Ionen ausgetauschten Zeolithen beobachtet, daß die Frequenzlage der CO-Banden abhängig von der Art ausgetauschter Ionen ist (169). Um die höhere Lage der CO-Streckschwingungsfrequenz zu erklären, haben Angell und Czanderna (169) vorgeschlagen, daß das von den Zentren für die CO-Adsorption hervorgerufene starke elektrostatische Feld eine molekulare Verzerrung bewirkt, die die CO-Streckschwingungsfrequenz zu höherer Frequenz verschiebt. Mit Hilfe der Arbeit von Borello et al. (166), ordnen wir die Bande bei 2220 cm^{-1} der CO-Adsorption an oktaedrischen Nickelionen und die Bande bei 2190 cm^{-1} an tetraedrischen Nickelionen zu. Die Bildung eines Oberflächenspinells wurde in Abschnitt 5.3.1 anhand der Untersuchung mit diffuser Reflexionsspektroskopie gezeigt, wobei Ni-Ionen tetraedrische und oktaedrische Plätze besetzten.

6.7.2 Reduzierter Zustand

6.7.2.1 CO-Adsorption

Nach der Reduktion werden die Banden bei 2220 und 2190 cm^{-1}, wenn auch mit geringerer Intesität noch beobachtet. Die Bande bei 2130 cm^{-1} kann vermutlich auf CO-Adsorption an teilweise reduzierten Nickelionen (Ni^+) oder einzelnen Nickelatomen zurückgeführt werden (127). Die Banden bei

2o8o, 2o5o und 196o cm^{-1} deuten auf Carbonylstrukturen an der Oberfläche hin, die durch Wechselwirkung von CO mit reduzierten Nickelatomen, kleinen Clustern von Atomen oder kleinen Nickelkristalliten gebildet werden (127, 17o, 171). Offensichtlich zeigen die Spektren von Ni3Al6 nach der Reduktion mindestens drei verschiedene Arten von CO an ionischen Plätzen (Banden bei 222o, 219o und 213o cm^{-1}) und mindestens drei verschiedene Arten von CO an metallischen Plätzen (Banden bei 2o8o, 2o5o und 196o cm^{-1}) (127).

6.7.2.2 NO-Adsorption

In einer IR-Untersuchung der NO-Adsorption an Ni/SiO_2 finden Blyholder und Allen (172) eine Bande bei 184o cm^{-1}, die sie linearen neutralen NiNO-Spezies zugeordnet haben. Terenin und Roev (173) finden auch nur eine Bande bei 185o cm^{-1} nach der NO-Adsorption an Nickel. Demgegenüber finden Batychko et al. (174) eine Bande bei 186o cm^{-1} und eine Schulter bei ca. 182o cm^{-1} nach der NO-Adsorption an Ni/SiO_2. Die Bande bei 186o cm^{-1} wird einer NiNO-Spezies zugeschrieben, während die Bande bei 182o cm^{-1} der NO-Adsorption an Nickeloxid zugeordnet wird. Morrow und Moran (175) finden eine Bande bei 1864 cm^{-1}. Aufgrund von Experimenten mit ^{15}NO schlagen sie vor, daß die Bande bei 1864 cm^{-1} eine Oberlappung zweier Komponenten ist, die nicht einer cis-Dimeren, sondern einer geminalen $Ni(NO)_2$-Spezies zuzuschreiben ist. Unsere IR-Untersuchung an reduziertem Ni3Al6 zeigt nach der NO-Adsorption nur eine breite Bande bei 1865 cm^{-1}, die mit der von Morrow und Moran übereinstimmt. Im Gegensatz zu Morrow und Moran glauben wir, daß die Breite der NO-Bande auf Adsorption an Nickel mit unterschiedlichen Oxidationszuständen oder auf die Koordinationszahl zurück-

zuführen ist. So kann man die NO-Bande in Übereinstimmung mit anderen Autoren (172-174) der Spezies Ni^{x+}-NO zuordnen.

6.7.2.3 CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung

Die Vorbelegung der Probe mit NO verursacht einen vollständigen Abbau der Banden bei 2130, 2080, 2050 und 1960 cm^{-1} und eine Abnahme der Intensität der Banden bei 2220 und 2190 cm^{-1}. Dieses Verhalten der Probe ist auf eine teilweise Oxidation der Probe zurückzuführen.

6.7.3 Sulfidierter (I) Zustand

6.7.3.1 CO-Adsorption und NO-Adsorption

Nach der Sulfidierung (I) werden die Banden bei 2220, 2050 und 1960 cm^{-1} völlig abgebaut, während die Intensität der Bande bei 2080 cm^{-1} wächst. Ein ähnliches Verhalten haben Rewick und Wise (176) bei Ni/Al_2O_3-Katalysatoren beobachtet, die vor der Behandlung mit CO/H_2 mit H_2S vergiftet wurden.

Die Adsorption von NO ruft eine Bande bei niedrigerer Frequenz hervor als nach der Behandlung in reinem Wasserstoff. So ist denkbar, daß Nickel in einem niedrigeren Oxidationszustand oder in einer ganz anderen Umgebung vorliegt.

6.8 Experimentelle Ergebnisse der Untersuchung an Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6

6.8.1 Ni3Mo12Al6

6.8.1.1 NO-Adsorption am oxidierten Katalysator

Die Probe wurde eine Stunde lang bis 10^{-3} Torr bei 500°C evakuiert, anschließend wurde der Probe 10 Torr NO angeboten. Die NO-Adsorption ruft eine starke Bande bei 1885 cm^{-1} und eine Schulter bei ca. 1865 cm^{-1} (Abb. 40, Spektrum 1) hervor. Nach einer Evakuierungszeit von 14 Stunden sind keine Banden mehr zu sehen (im Spektrum nicht gezeigt).

6.8.1.2 NO-Adsorption nach der Behandlung mit H_2 bei 260°C

Nach der Behandlung mit H_2 (zwei Stunden lang) bei 260°C werden der Probe 10 Torr NO angeboten. In Spektrum 2 sind nach der NO-Adsorption drei Banden bei 1870, 1805, 1695 cm^{-1} und eine Schulter bei ca. 1710 cm^{-1} zu erkennen. Nach der NO Zugabe und anschließender Evakuierung (60 Stunden lang) bei Raumtemperatur, werden die NO-Banden bei 1890, 1805, 1690 cm^{-1} und eine Schulter bei 1860 cm^{-1} beobachtet (Spektrum 3). Nach der Evakuierung (zwei Stunden lang) bei 190°C sind nur Banden bei 1810, 1710 cm^{-1} und eine Schulter bei 1690 cm^{-1} zu erkennen.
In Abb. 41 wird die NO-Adsorption nach folgender Behandlung dargestellt:

i) Evakuierungszeit eine Stunde lang bei 10^{-3} Torr bei 500°C mit anschliessender NO-Adsorption (16 Torr NO). NO-Banden bei 1880 und 1855 cm^{-1} (Spektrum 1).

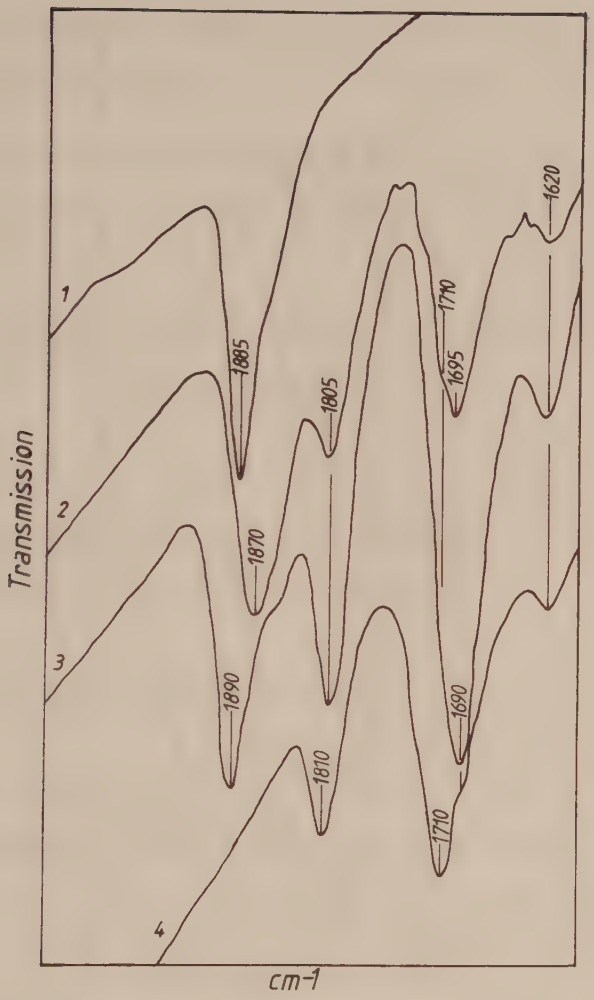


Abb. 4o: NO-Adsorption an Ni3Mo12Al6 in oxidiertem Zustand und nach der Behandlung in H_2 bei 26o°C. 1. 1 Std. bei 5oo°C evakuiert, anschließend NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 2. H_2-Behandlung 2 Std. bei 26o°C, anschl. NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 3. 6o Std. bei RT evakuiert; 4. 2 Std. bei 19o°C evakuiert.

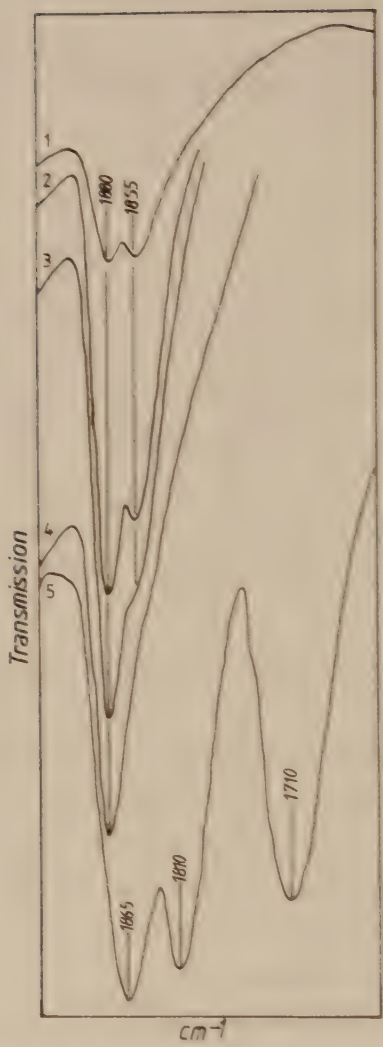


Abb. 41: NO-Adsorption an Ni3Mo12Al6 nach der thermischen Behandlung bei 500°C (Fortsetzung Abb. 40). 1. 1 Std. bei 500°C evakuiert, anschließend NO-Ads.(16 Torr) bei RT; 2. NO-Ads. (16 Torr) 15 Min. später; 3. NO-Ads. (16 Torr) 30 Min. später; 4. 30 Min. bei RT evakuiert; 5. H_2-Behandlung 30 Min. bei 500°C, anschl. 30 Min. bei 500°C evakuiert und NO-Ads. (16 Torr) bei RT.

ii) NO-Adsorption (16 Torr NO) 15 Minuten später (mit einer größeren Ordinatendehnung, Banden bei 188o und 1855 cm^{-1} (Spektrum 2).

iii) NO-Adsorption 3o Minuten später. Die Intensität der Bande bei 1855 cm^{-1} hat deutlich abgenommen. Die Lage der Banden bleibt unverändert (Spektrum 3).

iv) NO-Desorption 3o Minuten bei Raumtemperatur. Jetzt ist nur die Bande bei 188o cm^{-1} zu erkennen (Spektrum 4).

v) Behandlung in strömendem H_2 3o Minuten lang bei 5oo°C. Evakuierungszeit = 3o Minuten bei 5oo°C. Anschließend NO-Adsorption (16 Torr NO) bei Raumtemperatur. NO-Banden sind bei 1865, 181o, 171o cm^{-1} und eine Schulter bei 169o cm^{-1} zu erkennen (Spektrum 5).

6.8.1.3 CO-Adsorption nach der Behandlung mit H_2

In Abb. 42 wird die CO-Adsorption nach folgender Behandlung dargestellt.

i) H_2-Behandlung bei 26o°C, 2 Stunden lang mit anschließender CO-Adsorption (5o Torr CO) bei Raumtemperatur. CO-Banden werden beobachtet bei 219o, 213o, 2o55 cm^{-1} und eine Schulter bei 2o15 cm^{-1} (Spektrum 1).

ii) H_2-Behandlung bei 5oo°C, 1 Stunde lang, anschließend CO-Adsorption (11 Torr CO) bei Raumtemperatur. CO-Banden wurden beobachtet bei 2185, 213o, 2o85, 2o65 und 195o cm^{-1} (Spektrum 2).

iii) CO-Adsorption (11 Torr CO) 3o Minuten später, CO-Banden bei 2185, 213o, 2o85, 2o65 cm^{-1} (Spektrum 3).

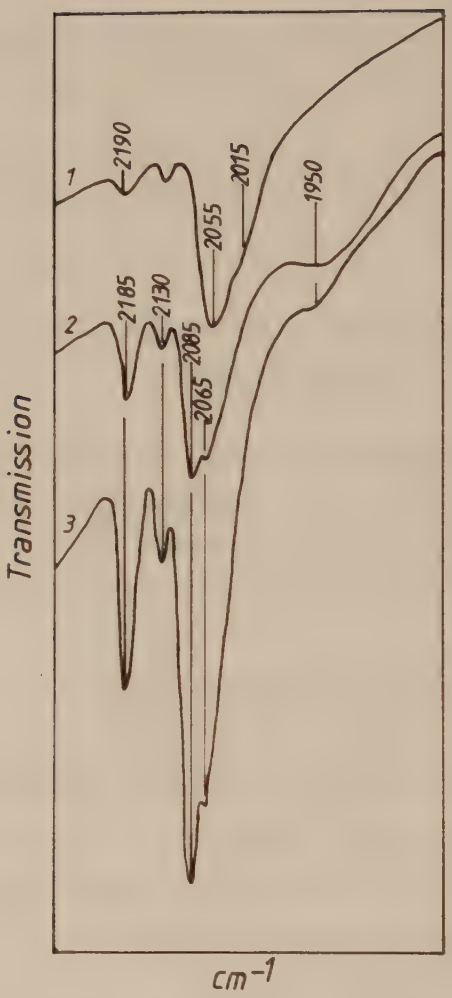


Abb. 42: CO-Adsorption an Ni3Mo12Al6 nach Behandlung in H_2. 1. H_2-Behandlung 2 Std. bei 26o°C, anschl. CO-Ads. (5o Torr) bei RT; 2. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C, anschl. CO-Ads. (11 Torr) bei RT; 3. CO-Ads. (11 Torr) bei RT, 3o Min. später.

6.8.1.4 NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung - Bereich zwischen 195o - 155o cm^{-1}

In Abb. 43 wird die NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung dargestellt.

i) NO-Adsorption (1o Torr NO) nach der Behandlung mit H_2 bei 5oo°C, 1 Stunde lang. Beobachtete Banden bei 187o, 181o, 171o, 169o und 1615 cm^{-1} (Spektrum 1).

ii) NH_3-Adsorption (24 Torr NH_3). Banden bei 178o, 166o und 162o cm^{-1} (Spektrum 2).

iii) NH_3-Desorption 3o Minuten lang bei Raumtemperatur. Banden bei 179o, 1685 und 1615 cm^{-1} (Spektrum 3).

iv) NH_3-Desorption 14 Stunden lang. Das Spektrum bleibt unverändert (Spektrum 4).

6.8.1.5 NH_3-Adsorption nach der NO-Vorbelegung - Bereiche zwischen 155o - 1o5o und 36oo - 31oo cm^{-1}

In den Bereichen zwischen 155o - 1o5o und 36oo - 31oo cm^{-1} sind nach der NH_3-Adsorption (24 Torr NH_3) mit anschließendem Abpumpen 14 Stunden lang bei Raumtemperatur, Banden bei 351o, 335o, 327o, 321o, 3185 cm^{-1} (Abb. 44, Spektrum 2) und 146o, 1225 cm^{-1} (Abb. 44, Spektrum 2) zu sehen. Spektrum 1 dient als Grundspektrum.

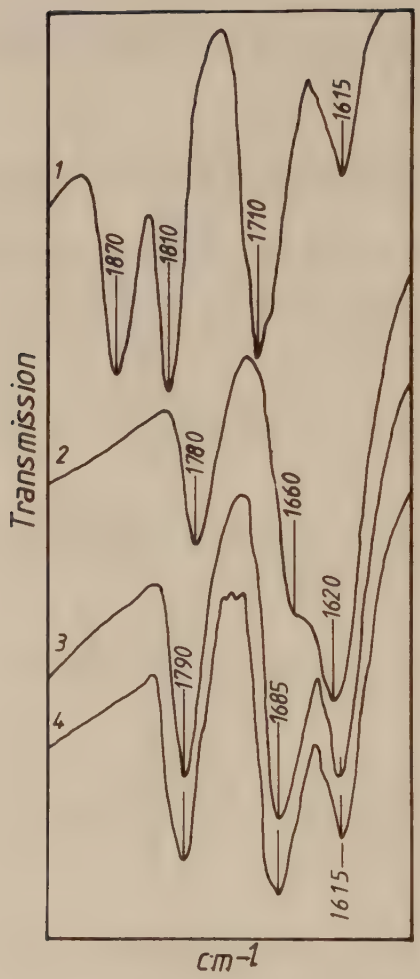


Abb. 43: NH_3-Adsorption an Ni3Mo12Al6 nach der NO-Vorbelegung. 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 5oo°C evakuiert und NO-Ads. (1o Torr) bei RT; 2. NH_3-Ads. (24 Torr) bei RT; 3. 3o Min. bei RT evakuiert; 4. 14 Std. bei RT evakuiert.

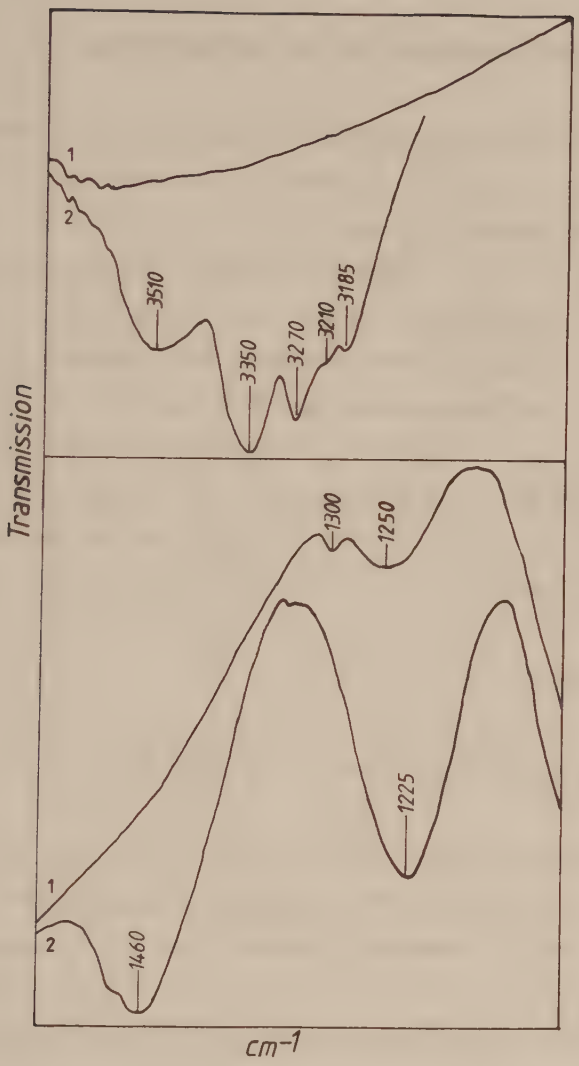


Abb. 44: 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 500°C, anschl. 1 Std. bei 500°C evakuiert und NO-Ads. (10 Torr) bei RT; 2. NH_3-Ads. (24 Torr) bei RT, anschl. 14 Std. bei RT evakuiert.

6.8.1.6 CO- und NO-Adsorption nach der Sulfidierung (I)

Nach der Sulfidierung unter statischen Bedingungen mit einem Gemisch H_2/H_2S = 8/1 eine Stunde lang bei 41o°C wurde der Probe 3o Torr CO bei Raumtemperatur angeboten. Nur zwei CO-Banden bei 215o cm^{-1} und 21oo cm^{-1} sind zu erkennen (Abb. 45, Spektrum 2, Spektrum 1 dient als Grundspektrum). Nach einer Evakuierungszeit von 5 Minuten ist die Intensität beider Banden stark zurückgegangen (Spektrum 3). Nach der NO-Adsorption (1o Torr NO) 3o Minuten lang bei Raumtemperatur wird im CO-Bereich nur eine sehr schwache Bande bei 21oo cm^{-1} beobachtet. Im NO-Bereich werden eine breite Bande bei ca. 1865 cm^{-1} sowie Banden bei 181o, 17o5 und 1695 cm^{-1} beobachtet (Spektrum 4). Die CO-Adsorption (3o Torr CO) nach der NO-Vorbelegung ruft schwache Banden bei 2195, 2135 und 21oo cm^{-1} hervor (Spektrum 5).

6.8.2 Mo12Ni3Al6

6.8.2.1 CO- und NO-Adsorption nach der H_2-Behandlung

Die CO-Adsorption (1o Torr CO) bei Raumtemperatur an reduziertem Mo12Ni3Al6 ruft Banden bei 219o, 213o, 2o8o, ca. 195o cm^{-1} und eine Schulter bei 2o55 cm^{-1} hervor (Abb. 46, Spektrum 2, Spektrum 1 dient als Grundspektrum). Eine CO-Druckerhöhung (6o Torr CO) läßt das Spektrum fast unverändert (Spektrum 3). Nach einer Evakuierungszeit von 4o Minuten sind Banden bei 22oo und 2o9o cm^{-1} zu beobachten (Spektrum 4). Nach der NO-Adsorption mit anschließendem Abpumpen von 3o Minuten werden Banden bei 214o, 1875, 181o und 17o5 cm^{-1} nachgewiesen (Spektrum 5). Ein 1o Torr CO-Angebot läßt den NO-Bereich unverändert, während im CO-Bereich nur eine schwache Bande bei 219o und die Bande bei 214o cm^{-1} festzustellen sind (Spektrum 6).

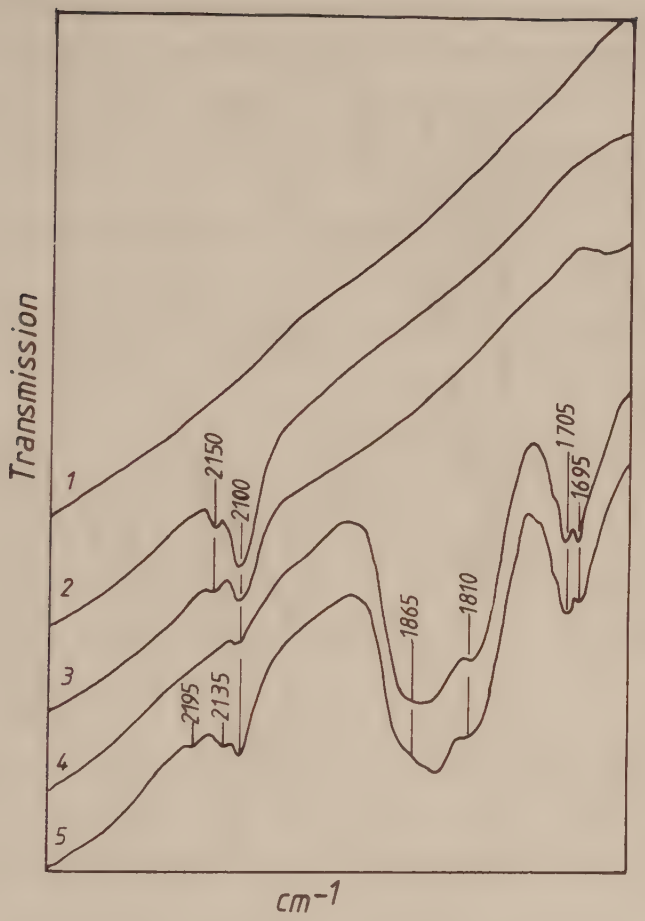


Abb. 45: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (I) Ni3Mo12Al6. 1. Statische Behandlung mit H_2/H_2S (8/1) 1 Std. bei 410°C, anschl. 1 Std. bei 410°C evakuiert; 2. CO-Ads. (30 Torr) bei RT; 3. 5 Min. bei RT evakuiert; 4. NO-Ads. (10 Torr) bei RT; 5. CO-Ads. (30 Torr) bei RT.

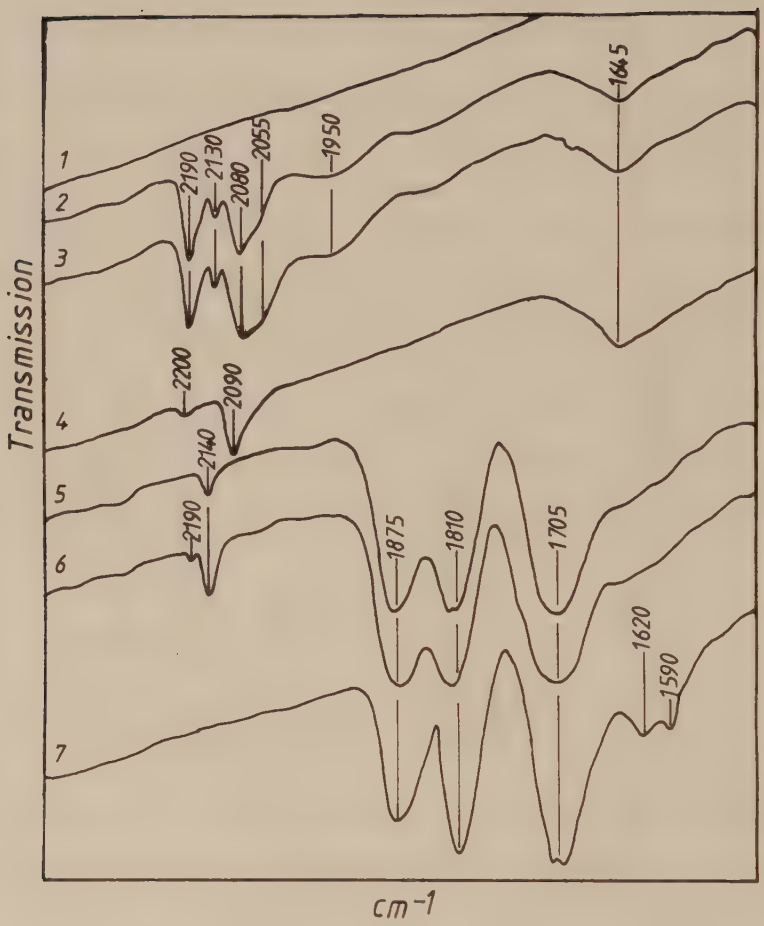


Abb. 46: CO- und NO-Adsorption an reduziertem Mo12Ni3Al6. 1. H_2-Behandlung 1 Std. bei 5oo°C, anschl. 1 Std. bei 5oo°C evakuiert; 2. CO-Ads. (1o Torr) bei RT; 3. CO-Ads. (6o Torr) bei RT; 4. 4o Min. bei RT evakuiert; 5. NO-Ads. (1o Torr) bei RT, anschl. 3o Min. evakuiert; 6. CO-Ads. (1o Torr) bei RT; 7. 1 Std. bei 2oo°C evakuiert.

Bei der thermischen Behandlung der Probe eine Stunde lang bei 2oo°C bleibt der NO-Bereich fast unverändert. Jedoch werden zwei neue Banden bei 162o und 159o cm^{-1} beobachtet (Spektrum 7). Bei Temperaturen oberhalb 32o°C sind alle NO-Banden verschwunden (Spektrum nicht gezeigt).

6.8.2.2 CO- und NO-Adsorption nach der Sulfidierung (I)

In Abb. 47 wird die CO- und NO-Adsorption an Mo12Ni3Al6 nach statischer Sulfidierung dargestellt:

i) Spektrum 1: Grundspektrum nach der statischen Sulfidierung mit einem Gemisch H_2/H_2S = 4oo/6 eine Stunde lang bei 41o°C.

ii) Spektrum 2: CO-Adsorption (2 Torr CO). Banden bei 213o und 2o9o cm^{-1}.

iii) Spektrum 3: CO-Desorption (Desorptionszeit = 45 Minuten) Bande bei 2o9o cm^{-1}.

iv) Spektrum 4: NO-Adsorption (1o Torr NO). Adsorptionzeit 3o Minuten mit anschließender Desorption (3o Minuten lang) bei Raumtemperatur. Banden bei 2o9o, ca. 188o, ca. 184o, 18oo und 1695 cm^{-1}.

v) Spektrum 5: CO-Adsorption nach der NO-Vorbelegung (3o Torr CO) Banden bei 2o9o, ca. 188o, ca. 184o, 18oo und 1695 cm^{-1}).

vi) Spektrum 6: Nach einer Evakuierung von 1o Minuten bleibt das Spektrum unverändert.

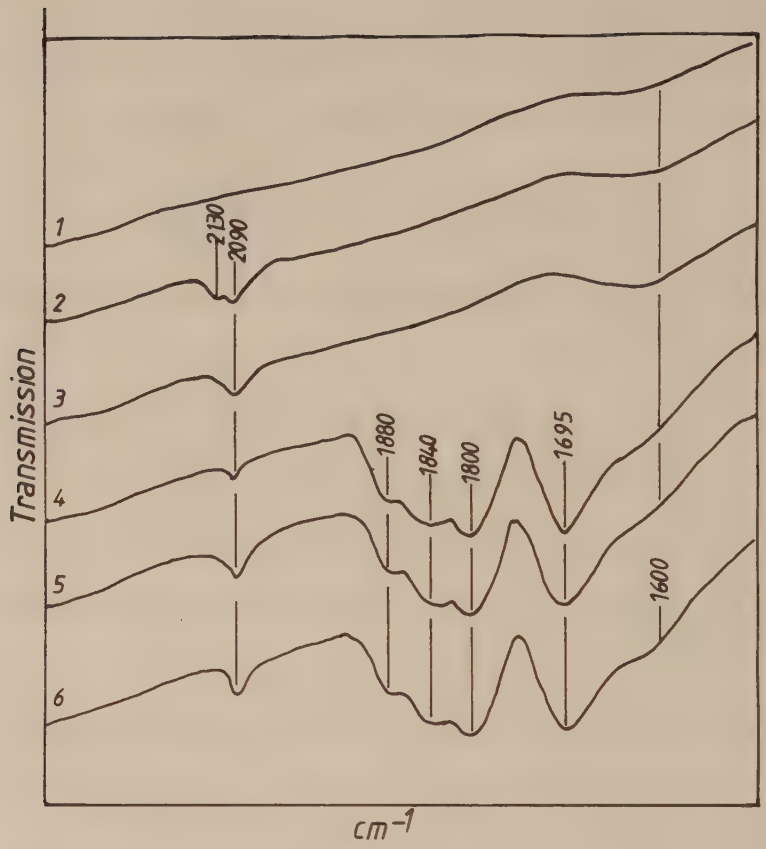


Abb. 47: CO- und NO-Adsorption an sulfidiertem (I) Mo12Ni3Al6. 1. Statische Behandlung mit H_2/H_2S (4oo/6) 1 Std. bei 41o°C, anschl. 1 Std. bei 41o°C evakuiert; 2. CO-Ads. (2 Torr) bei RT; 3. 45 Min. bei RT evakuiert; 4. NO-Ads. (1o Torr) bei RT, anschl. 3o Min. bei RT evakuiert; 5. CO-Ads. (3o Torr) bei RT; 6. 1o Min. bei RT evakuiert.

6.9 Diskussion der Untersuchung an Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6

Die Adsorption von NO an Ni3Mo12Al6 in oxidiertem Zustand und nach der Behandlung mit H_2 bei 26o°C zeigt deutlich das Vorhandensein zweier Banden bei 1885 (188o) und ca. 1865 (1855) cm^{-1}, die auf die NO-Adsorption auf Nickel in zwei unterschiedlichen Oxidationszuständen oder Umgebung hindeutet.

Die NO-Banden können der linearen Gruppierung Ni^{x+}-NO zugeordnet werden (172-174). Nach der Behandlung mit H_2 wird nur eine Ni^{x+}-NO-Bande bei 1865 cm^{-1} beobachtet (sowohl bei Ni3Mo12Al6 als auch für Mo12Ni3Al6).

Die Adsorption von CO und NO an reduzierten und sulfidierten Ni3Al6, Mo12Al6, Ni3Mo12Al6 und Mo12Ni3Al6 zeigen eine starke Ähnlichkeit. Die Ergebnisse der Adsorption beider Sondenmoleküle an den vier Katalysatoren sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Nur im Falle der sulfidierten Katalysatoren erscheint die NO-Bande an den NiMo-Katalysatoren bei höheren Frequenzen. Aber da die NO-Bande an sulfidiertem Ni3Al6 sehr breit ist, darf man vermuten, daß diese Bande durch Oberlappung verschiedener Banden zustandekommen. So scheint, daß Nickel und Molybdän in NiMo-Katalysatoren, unabhängig auch von der Imprägnierungsreihenfolge, ein ähnliches Verhalten gegenüber der Adsorption verschiedener Sondenmoleküle zeigen, wie Ni3Al6 und Mo12Al6. Die Bildung einer Nickelpolymolybdat-Phase in oxidiertem Zustand und von einer NiMoS-Phase (oder CoMoS) nach der Sulfidierung, wird heute von fast allen Autoren angenommen (6,7,25,38-4o,69). So schlagen Ratnasamy et al. (6) vor, daß die Aufnahme von Co^{2+}-Ionen an den Kanten von MoS_2-Kristalliten erfolgt. Sie vermuten, daß die eingebauten Cobaltionen eine starke kovalente Bindung mit vier benachbarten Sulfidionen ausbilden, und schließen eine unmittelbare Wechselwirkung mit

den Molybdänionen nicht aus. Die Bildung einer solchen CoMoS- oder NiMoS-Phase schließt nicht aus, daß die Umgebung von Molybdänionen in der Ni(Co)MoS-Phase und bei Mo12Al6 ähnlich aussieht. Topsoe et al. (4o) meinen auch, daß Molybdän in einer ähnlichen Umgebung, unabhängig von Cobalt, in Mo/Al_2O_3 und $CoMo/Al_2O_3$ vorliegt. Durch EXAFS-Untersuchungen finden Clausen et al. (39), daß die strukturelle Umgebung von Molybdän in $CoMo/Al_2O_3$-Katalysatoren nicht bedeutend von der strukturellen Umgebung von Molybdän in Mo/Al_2O_3 abweicht. Die IR-Untersuchung zeigt, daß die Adsorption von Sondenmolekülen wie CO und NO sowohl an Nickel als auch an Molybdän erfolgt. Es ist deutlich, daß Nickel nicht nur in das Al_2O_3-Gitter eingebaut wird, sondern auch in der Nickelpolymolybdat- oder NiMoS-Phase.

Tabelle 15: Zusammenfassung der wichtigsten IR-Banden von Ni-promotierten und unpromotierten Mo-Katalysatoren

Probe	Zustand	Wellenzahlen / cm^{-1}		
		ν (CO)	ν (NO)	NH_3
Ni3Al6	reduzierter	222ow 219om 213ovw 2o8os 2o5osh 196ow	1865vs	
Mo12Al6	reduzierter	2195m 2145sh	181ovs 171ovs	355om 3365m 3265m 3175w 1615w 1465s 126os
Ni3Mo12Al6	reduzierter	2185m 213ow 2o85s 2o65s 195ow	1865vs 181ovs 171ovs	351om 335om 327om 321ow 3185w 162ow 146os 1225s
Mo12Ni3Al6	reduzierter	219om 213ow 2o8os 2o55s 1955w	1875vs 181ovs 17o5vs	
Ni3Al6	sulfidierter	219ow 2o8os	1825vs	
Mo12Al6	sulfidierter	2135w	18o5vs 1715vs 1785vs 1695vs	
Ni3Mo12Al6	sulfidierter	215ow 21oos	1865vs 181ovs 17o5vs 1695vs	
Mo12Ni3Al6	sulfidierter	213ow 2o9ow	188ovs 181ovs 18oovs 1695vs	

7. Zusammenfassung

Es wurden Nickel-Molybdän-Katalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung, hinsichtlich Reduktions- und Sulfidierungsverhalten untersucht. Durch Adsorption geeigneter Sondenmoleküle wurde die Dispersion der aktiven Komponenten bzw. die Dichte aktiver Zentren ermittelt. Als Sondenmoleküle werden CO, NO, O_2 und NH_3 eingesetzt, mit deren Hilfe Adsorptionszentren von Molybdän oder Nickel abgetastet werden können. Die Untersuchung wurde mit Hilfe von IR-Spektroskopie, Diffuser-Reflexionsspektroskopie und gravimetrischen Verfahren durchgeführt.

Als Träger wurde γ-Al_2O_3 mit einer BET-Oberfläche von 185 m^2/g verwendet. Der Einfluß der Herstellungsbedingungen, wie Konzentration von Nickel und Molybdän,des pH-Wertes, und der Reihenfolge der Impränierung des Trägers wurden untersucht. Die Untersuchung umfaßt sowohl unpromotierte Katalysatoren wie Ni3Al6, Mo3Al2, Mo12Al2 und Mo11Al2, als auch promotierte Katalysatoren wie Ni3Mo12Al2, Mo12Ni3Al2, Ni12Mo3Al2 und Mo3Ni12Al2.

Die BET-Oberfläche aller Katalysatoren wurde vor und nach der Reduktion gemessen.

In oxidierter Form liegen die Ni^{2+}-Ionen in der Molybdatschicht und in der Spinellmatrix vor. Die relative Verteilung zwischen beiden Phasen hängt von der Herstellungsart ab (Imprägnierungsreihenfolge, pH, usw.). Für die Struktur dieser Schicht wird ein Nickel-Heteropolymolybad, wie z.B. $[M^{x+}Mo_6O_{24}]^{(12-x)-}$ vorgeschlagen, in welchem jedes MoO_6-Oktaeder eine gemeinsame Kante mit einem anderen MoO_6-Oktaeder hat (61). Die Ni^{2+}-Ionen, die in der Molybdatschicht lokalisiert sind, sind leichter reduzierbar als die Ni^{2+}-Ionen, die in der Aluminatmatrix oder auf Al_2O_3 verteilt sind. Ferner wird das Reduktionsverhalten dieser Molybdatschicht durch die

Aufnahme von Ni^{2+} beeinflußt. So geben uns die Reduktionsuntersuchungen eine zusätzliche Stütze für das vorgeschlagene Strukturmodell der Nickel-Molybdän-Katalysatoren. Es wurde festgestellt:

i) Daß die Anwesenheit von Ni^{2+} die T_R (Temperatur, bei der die Reduktion beginnt) der promotierten Katalysatoren gegenüber den unpromotierten Katalysatoren verringert (s. Abb. 3 und Tabelle 5).

ii) Daß die Katalysatoren, die am Ende mit Nickel imprägniert wurden, den höheren Reduktionsgrad α_n zeigen (s. Tabelle 5,6,7 und 8).

iii) Daß die Katalysatoren, die bei pH = 6 hergestellt wurden, das niedrigste T_R und das größte α_n aufweisen (s. Tabelle 8).

Die gravimetrische Untersuchung der Sauerstoff-Chemisorption am reduzierten Zustand der Katalysatoren zeigt, daß der Katalysator Ni3Mo12Al6 eine höhere Molybdändispersion als Mo12Ni3Al6 und als unpromotiertes Mo11Al6 besitzt. Die Ergebnisse der O_2-Chemisorption zeigen auch eine gute Korrelation zwischen Dispersion und Aktivität für Hydrierung und HDS (25). Es ist festzustellen, daß die Dispersion folgende Tendenz zeigt: Ni3Mo12Al6 > Mo12Ni3Al6. Die gleiche Tendenz, Ni3Mo12Al6 > Mo12Ni3Al6 zeigt die Aktivität für Hydrierung und HDS (25). Man kann erkennen, daß, wenn der Promotor am Ende imprägniert wird, nicht nur der Reduktionsgrad und T_R des Katalysators beeinflußt werden, sondern auch die Dispersion und Aktivität gegenüber Hydrierung und HDS. Die höhere Dispersion von Al_2O_3 getragenen Molybdän- oder Nickel-Molybdän-Katalysatoren stehen in Beziehung mit dem Vorhandensein einer Polymolybdat- oder Nickelpolymolybdat-Phase. Es wurden für die Adsorption von CO Zentren mit ungesättigter Ko-

ordination vorgeschlagen: Bei dreidimensionalen Strukturen sind diese Zentren an Kanten oder Ecken zu finden, möglicherweise sind die Zentren für die CO-Adsorption Mo^{4+}- oder Mo^{3+}-Zentren zuzuschreiben (s.Schema 2 und 3). Wieder findet man, daß bei Nickel promotierten Katalysatoren die Reihenfolge der Imprägnierung eine große Rolle spielt. So wird festgestellt, daß der Katalysator, der am Ende mit Nickel imprägniert wurde, den größten CO-Adsorptionswert zeigt.

Die TPD-Untersuchung der Adsorption von NO an reduziertem Mo11Al6 zeigt, daß eine N_2O-Entwicklung bei NO-Adsorption hervorgerufen wird. Demzufolge tritt während der NO-Adsorption schon eine gewisse Oxidation der Katalysatoren ein (s. Schema 5). So führt die NO-Adsorption an Molybdänionen mit mehrfach ungesättigter Koordination (vermutlich Mo^{2+}) und einfach ungesättigter Koordination (vermutlich Mo^{3+}) nicht nur zur Bildung von Mononitrosyl- und Dinitrosyl- oder Dimerenspezies, sondern auch zur Bildung von N_2O und teilweiser Oxidation von Molybdänionen.

Die diffuse Reflexionsspektroskopie des oxidierten Zustands der Katalysatoren zeigt bei promotierten Katalysatoren eine Verschiebung der Liganden-Ladungsübertragungsbanden von Mo^{6+} zu höherer Wellenlänge. Diese Absorption ist typisch für höhere Aggregate von Polymolybdatspezies, bei denen Mo^{6+} vermutlich oktaedrische Umgebung zeigt. Der sichtbare Bereich von Ni3Al6 zeigt Banden bei 4o5, 575 und 612 nm, welche wie für Ni^{2+} in einem Oxidgitter vom Spinelltyp zu interpretieren sind. Die Bande bei 4o5 nm kann der O_3-Bande von Ni^{2+} in oktaedrischer Koordination ($^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_1(P)$) zugeschrieben werden. Das Dublett bei 575 und 612 nm ist auf die t_3-Bande von Ni^{2+} in tetraedrischer Umgebung ($^3T_1 \longrightarrow {}^3T_1(F)$) zurückzuführen. Man kann annehmen, daß ein Oberflächenspinell in dieser Probe gebildet wurde. Der Vergleich zwischen promotierten Molybdänkatalysatoren

und Ni3Al6 zeigt im Fall von promotierten Molybdänkatalysatoren geringere Intensität des t_3-Dubletts. Ni3Mo12Al6 zeigt keine Absorption im Bereich um 600 nm. Diese Beobachtung deutet auf eine reduzierte Zahl von Nickel in tetraedrischer Umgebung in Ni3Mo12Al6 als in der Ni3Al6-Probe hin. Außerdem scheint es, daß eine höhere Besetzung tetraedrischer Plätze erhalten bleibt, wenn die Nickelimprägnierung als erste erfolgt. Jedoch ist auch in diesem Fall die Besetzung von Tetraederplätzen durch Ni^{2+}-Ionen kleiner als bei Ni3Al6. Bei reduzierten Ni3Mo12Al6- und Mo12Ni3Al6-Katalysatoren findet man bedeutende Differenzen in der Struktur des Spektrums (Abb. 24), was andeutet, daß die Oberflächenstrukturen von reduzierten promotierten Katalysatoren durch das Atomverhältnis Ni/Mo in der Oberfläche beeinflußt wird.Die IR-Untersuchung zeigt, daß die Voradsorption von NO an reduzierten promotierten und unpromotierten Katalysatoren die Adsorption von CO mit der charakteristischen Bande bei 2185 cm^{-1} nahezu vollständig blockiert, möglicherweise erfolgt die Adsorption beider Sondenmoleküle an den gleichen koordinativ ungesättigten Molybdän-Zentren. Die Existenz einer Schulter an der niederfrequenten Flanke der Bande bei 2150 cm^{-1} in den Fällen von Mo11Al6 und Mo12Al6 und einer sehr schwachen Bande bei 2150 cm^{-1} im Fall von Mo3Al6 weist auf das Vorhandensein zweier verschiedener Molybdänzentren für die Adsorption von CO und NO hin. So wird die NO-Bande bei 1720 cm^{-1}, die am Ende der thermischen Behandlung noch zu sehen ist, einer linearen Konfiguration Mo^{3+}-NO-Spezies zugeordnet. Die IR-Untersuchung der NO-Adsorption zeigt, daß zwei Arten von Plätzen vorhanden sind. Diese sind unpromotierte Plätze, die mit Molybdän in Beziehung stehen und promotierte Plätze, die mit Nickel in Verbindung stehen. Beide Plätze scheinen an der Kante der Nickelpolymolybdatschicht bzw. von MoS_2 vorzuliegen.

Literaturverzeichnis

(1) O. Weisser und S. Landa, "Sulfide Catalyst, Their Properties and Applications", Pergamon, New York, 1973.

(2) P.C.H. Mitchell, "Catalysis, Vol. 4", Royal Society of Chemistry, ed. C. Kemball, London, 1981, S. 175.

(3) P.C.H. Mitchell, "Catalysis, Vol. 1", Royal Society of Chemistry, ed. C. Kemball, London, 1977, S. 2o4.

(4) G.C.A. Schuit und B.C. Gates, AIChE.J. 19, 417 (1973) und B.C. Gates, J.R. Katzer und G.C.A. Schuit, "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw Hill, New York 1979.

(5) F.E. Massoth, Adv. Catalysis 27, 265 (1978).

(6) P. Ratnasamy und S. Sivasanker, Catal.Rev.Sci. Eng. 22, 4o1 (198o).

(7) H. Topsoe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel und S. Morup, J.Catal. 68, 433 (1981).

(8) B. Delmon, Amer.Chem.Soc.Div.Petr.Chem.Prepr. 22, 5o3 (1977).

(9) V.H.J. De Beer, C. Bevelander, T.H.M. van Sint Fiet, P.G.A.J. Werter und C.H. Amberg, J.Catal. 43, 68 (1976).

(1o) P. Grange, Catal.Rev.Sci.Eng. 21, 135 (198o).

(11) P.K. Sinhamahapatra, L.D. Sharma und D.K. Sharma, Z.Phys.Chem. (Leipzig) 41, 258 (1977).

(12) F.E. Kiviat und L. Petrakis, J.Phys.Chem. 77, 1232 (1973).

(13) R. Mone und L. Moscou, Amer.Chem.Soc. Div.Pet.Chem.Prepr. 2o, 564 (1975).

(14) R. Mone, "Preparation of Catalyst" (B. Delmon, P.A. Jacobs und G. Poncelet Eds.), Elsevier, Amsterdam 1976, S. 381.

(15) F.J. Gil, J.L. Garcia Fierro und A. Lopez Agudo, Z.Phys.Chem. (Frankfurt) 115, 123 (198o).

(16) S.J. Tauster, T.A. Pecoraro und R.R. Chianelli, J.Catal. 63, 515 (198o).

(17) S.J. Tauster und K.L. Riley, J.Catal. 67, 25o (1981).

(18) S.J. Tauster und K.L. Riley, J.Catal. 7o, 23o (1981).

(19) T.A. Bodrero, C.H. Bartholomew und K.C. Pratt, J. Catal. 78, 253 (1982).

(2o) B. Concha und C.H. Bartholomew, J.Catal., 79, 327 (1983).

(21) T.A. Bodrero und C.H. Bartholomew, J.Catal. 84, 145 (1983).

(22) N. Topsoe und H. Topsoe, Bull.Soc.Chim.Belg. 9o, 1311 (1981).

(23) M. Saito und R.B. Anderson, J.Catal. 63, 438 (198o).

(24) M. Saito und R.B. Anderson, J.Catal. 67, 296 (1981).

(25) H. Knözinger, H. Jeziorowski und E. Taglauer, Proc. 7.th Int.Congr. Catal., Tokio, 198o, s. 6o4.

(26) H. Knözinger und E. Taglauer, Amer.Chem.Soc.Div.Petr.Chem.Prepr. 26, 357 (1981).

(27) B. Canosa Rodrigo, H. Jeziorowski, H. Knözinger, H.X.Sh. Wang und E. Taglauer, Bull.Soc.Chim.Belg. 9o, 1339 (1981).

(28) H. Jeziorowski, H. Knözinger, E. Taglauer und C. Vogdt, J.Catal. 8o, 286 (1983).

(29) J.M.J.G. Lipsch und G.C.A. Schuit, J.Catal. 15, 179 (1969).

(3o) R.J.H. Voorhoewe und J.C.M. Stuiver, J.Catal. 23, 243 (1971).

(31) A.L. Farrager und P. Cossee, Proc. 5th Int. Congr.Catal., Palm Beach, 1972, S. 13o1.

(32) A.L. Farrager, "Symposium on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis" A.C.S. Meeting, New Orleans 1977, S. 2o.

(33) B. Delmon, Amer.Chem.Soc.Div.Pet.Chem.Prep 22, 5o3 (1977).

(34) G. Hagenbach, P. Courty und B. Delmon, J. Catal. 31, 264 (1973).

(35) P. Grange und B. Delmon, J.Less Comm.Met. 36, 353 (1974).

(36) G. Hagenbach, P. Courty und B. Delmon, J. Catal. 23, 295 (1971).

(37) B. Delmon, Proc. 3rd Int.Conf. "Chemistry and Uses of Molybdenum" (H.F. Barry und P.C. Mitchell, eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, 1979.

(38) C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Morup und Topsoe, J.Catal. 68, 453 (1981).

(39) B.S. Clausen, H. Topsoe, R. Candia, J. Villadsen, B. Legeler, J. Als-Nielsen und F. Christensen, J.Phys.Chem. 85, 3868 (1981).

(4o) N. Topsoe und H. Topsoe, J.Catal. 75, 354 (1982).

(41) I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B.S. Clausen und H. Topsoe, J.Catal. 77, 397 (1982).

(42) B. Stübner, Dissertation, München 1978.

(43) W. Kremser, Diplomarbeit, München 1976.

(44) T. Gast, Z.Angew.Phys. 8, 167 (1956).

(45) S. Brunauer, P.H. Emmett und E. Teller, J.Am.Chem.Soc. 6o, 3o9 (1938).

(46) P.H. Emmett und T.W. de Witt, Ind.Eng.Chem.Analyt. 13, 28 (1941).

(47) J.M. Thomas und W.J. Thomas, "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press, London-New York, 1967.

(48) G. Wedler, "Lehrbuch der Physikalischen Chemie" Verlag Chemie, Weinheim, 1982.

(49) S.J.Gregg und K.S.W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London-New York, 1967.

(5o) P. Gajardo, D. Pirotte, P. Grange und B. Delmon, J.Phys.Chem. 83, 13oo (1979).

(51) F.E. Massoth, J.Catal. 5o, 19o (1977).

(52) N.Giordano, J.C.J.Bart, A. Vaghi, A. Castellan und G. Marinotti, J.Catal. 36, 81 (1975).

(53) T. Fransen, P. Mars und P.J. Gellings, J. Colloid Interface Sci. 7o, 97 (1979).

(54) T. Fransen, O.Van der Meer und P.J. Mars, J.Catal. 42, 79 (1976).

(55) B.S. Parekh und S.W. Weller, J.Catal. 47, 1oo (1977).

(56) H.-C. Liu und S.W. Weller, J.Catal. 66, 65 (198o).

(57) H. Knözinger und H. Jeziorowski, J.Phys.Chem. 82, 2oo2 (1978).

(58) H. Knözinger und H. Jeziorowski, J.Phys.Chem. 83, 1166 (1979).

(59) W.K. Hall, Proc. 4th Int.Conf. "Chemistry and Uses of Molybdenum" (H.F. Barry und P.C. Mitchell eds.) Climax Molybdenum Company, An Arbor, Michigan, 1982, S. 224.

(6o) J. Aveston, E.W. Anacker und J.S. Johnson, Inog.Chem. 3 735 (1964).

(61) D.L. Kepert, Compr.Inog.Chem. 4, 6o7 (1973).

(62) K.H. Tytko und O. Glemser, Adv.Inog.Chem. Radiochem. 19, 239 (1976).

(63) D.S. Honig und K. Kustin, Inog. Chem. 11, 65 (1972).

(64) L. Wang und W.K. Hall, J.Catal. 83, 242 (1983).

(65) F.E. Massoth, J.Catal. 3o, 2o4 (1973).

(66) W.K. Hall und F.E. Massoth, J.Catal. 34, 41 (1974).

(67) J. Valyon und W.K. Hall, J.Catal. 84, 216 (1983).

(68) T.A. Patterson, J.C. Carver, D.E. Leyden und D.M. Hercules, J.Phys. Chem. 8o, 17oo (1976).

(69) J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger, N. Thiele, X. Zh Wand und E. Taglauer, Appl. Catal. 2, 155 (1982).

(7o) B. Canosa Rodrigo, E. Delgado, G. Ertl, H. Jeziorowski, H. Knözinger und X. Zh Wang, Proc. 4th Int.Conf. "Chemistry and Uses of Moybdenum" (H.F. Barry und P.C.H. Mitchell, eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor Michigan, 1982, S. 268.

(71) P. Ratnasamy, A.V. Ramaswamy, K.Barneryee, D.K. Sharma und N. Ray, J.Catal. 38, 19 (1975).

(72) P. Gajardo, P. Grange und B. Delmon, J.C.S. Faraday I 76, 929 (198o).

(73) P. Sontag, D.Q. Kim und F. Marion, Acad.Sci., Ser. C 259, 47o4 (1964).

(74) Von Destinon-Forstmann, J.Can.Metall.Q. 4, 1 (1965).

(75) D. Dollimore und G. Rickett, Prod. 3rd. Int.Congr.Therm.Analys. 2, i 43 (1971).

(76) P. Ratnasamy und H. Knözinger, J.Catal. 54, 155 (1978).

(77) K.S. Chung und F.E. Massoth, J.Catal. 64, 32o (198o).

(78) P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot und J.P. Bonnelle, J.Phys.Chem. 85, 2344 (1981).

(79) J. Grimblot, J. Pommery und J.P. Beaufils, J.Less-Common Met. 36, 381 (1974).

(8o) J. Grimblot, J.P. Bonnelle und J.P. Beaufils, J.Electron Spectrosc. Relat.Phenom. 8, 437 (1976).

(81) J. Grimblot und J.P. Bonnelle, J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom. 9, 449 (1976).

(82) M. Houalla, C.L. Kibby, L. Petrakis und D.M. Hercules, J.Catal. 83, 5o (1983).

(83) R. Badilla-Ohlbaum und D. Chadwick, Stud.Surf.Sci.Catal. 7, 1126 (1981).

(84) G. Ertl, R. Hierl, H. Knözinger, N. Thiele und H.P. Urbach, Appl. Surface Sci. 5, 49 (198o).

(85) M. Houalla und B. Delmon, J.Phys.Chem. 84, 2194 (198o).

(86) J.P. Brunelle, in "Preparation of Cataysts II" (B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs und G. Poncelet, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1979, S. 211.

(87) A. Lopez Agudo, F.J. Gil LLambias, P. Reyes und J.L. Garcia Fierro, Appl. Catal. 1, 59 (1981).

(88) B.S. Parekh und S.W. Weller, J.Catal. 55, 58 (1978).

(89) J.L. Garcia Fierro, S. Mendioroz, J.A. Pajares und S.W. Weller, J.Catal. 65, 263 (198o).

(9o) M. Dufaux, M. Che und C. Naccache, J.Chim.Phys. Physicochim. Biol. 67, 527 (197o).

(91) P. Gajardo, P. Grange und B. Delmon, J.Catal. 63, 2o1 (198o).

(92) G.M. Asmolov und D.V. Krilov, Kinet.Katal. 11, 1o28 (197o).

(93) W.S. Millman und W.K. Hall, J.Catal. 59, 311 (1979).

(94) R.L.Burwell Jr und R.S. stec, "Proc.Int.Conf. on Colloids und Surface" (M. Kerker, A.C. Zettlemoyer und R.L. Powell, Eds.) Academic Press, New York (1976), S. 59.

(95) W.S. Millman und W.K. Hall, J.Phys.Chem. 83, 427 (1979).

(96) N.R. Ramakrishnan und S.W. Weller, J.Catal. 67, 237 (1981).

(97) E.A. Lombardo, M. LoJacono und W.K. Hall, J.Catal. 64, 15o (198o).

(98) W. Zmierczak, G. Muralidhar und F.E. Massoth, J.Catal. 77, 432 (1982).

(99) V. Vyskocil und D. Tomanova, React.Kinet.Catal.Lett. 1o, 37 (1979).

(1oo) H.C. Yao, J.Catal. 7o, 44o (1981).

(1o1) K. Segawa und W.K. Hall, J.Catal. 77, 221 (1982).

(1o2) G. Kunzmann, persönliche Mitteilung

(1o3) M. Niwa, T. Minami, H. Kodama, T. Hattori und Y. Murakami, J.Catal. 53, 198 (1978).

(1o4) H.P. Boehm, Disc. Faraday Soc. 52, 285 (1971).

(1o5) N.D. Parkyns, J.Chem.Soc. (A) 41o (1969).

(1o6) N.D. Parkyns, J.Phys.Chem. 75, 526 (1971).

(1o7) T.T. Chuang, I.G. Dalla Lana und C.L.Liu, J.Chem.Soc. Faraday Trans I, 69, 643 (1973).

(1o8) N.D. Parkyns, Proc. V Intern.Congr.Catalysis, Palm Beach, 1972, North Holland/Elseviers, Amsterdam, London, New York, 1973, Vol 1, S. 255.

(1o9) G. Kortüm, "Reflexionsspektroskopie", Springer Verlag, 1969.

(11o) W.W. Wendlandt, "Modern Aspect of Reflectance Spectroscopy, Plenum Press (1968).

(111) A.B.P. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy" Elsevier Pub. Comp. (1968).

(112) O. Schmitz-DuMont, A. Lule and D. Reinen, Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 69, 76 (1965).

(113) D. Reinen, "Structure and Bonding", 7, 114 (197o).

(114) M. LoJacono, M. Schiavello und A. Cimino, J.Phys.Chem. 75, 1o44 (1971).

(115) N.Giordarno,J.C.J. Bart, A. Castellan und A. Vaghi, J.Less.Common Met., 36, 367 (1974).

(116) N.Giordano, A. Castellan, J.C.J. Bart, A. Vaghi und F. Campadelli, J.Catal. 37, 2o4 (1975).

(117) H. Praliaud, J.Less Common Met. 54, 387 (1977).

(118) J.C.W. Chien, J.Am.Chem.Soc. 93 4o75 (1971).

(119) J.H. Ashley und P.C. Mitchell, J.Chem.Soc. A 2821 (1968).

(12o) J.H. Ashley und P.C. Mitchell, J.Chem.Soc. A 273o (1969).

(121) N. Giordano, A. Castellan, J.C.J. Bart, A Vaghi und F. Campadelli, J.Catal. 37, 367 (1975).

(122) J.H. Clark, J.Chem.Soc. 417 (1964).

(123) H. Knözinger, Acta Cient. Venezolana, 24, Supl. 2, 76 (1973).

(124) H. Knözinger, H. Stolz, H. Bühl, G. Clement und W. Meye, Chemie Ingenieur Technik, 42, 548 (197o).

(125) W.S. Millman , M. Crespin, A.C. Cirillo, Jr, S.Abdo und W.K. Hall, J.Catal. 6o, 4o4 (1979).

(126) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 86, 1615 (1982).

(127) J.B. Peri, Disc.Faraday Soc. 41, 121 (1966).

(128) F. Kolber, "Grundlagen der Komplexchemie", Otto Salle Verlag, Frankfurt, 1. Auflage, 1979.

(129) R.P. Eischens und W.A. Pliskin, Adv.Catal. 9, 662 (1956).

(13o) R.F. Howe und C. Kemball, J.Chem.Soc. Faraday, Trans I, 7o, 1153 (1974).

(131) A. Terenin und L. Roew, Actes Deuxieme Cong.Int.Catalyse, Paris, 196o (Technip, Paris 1961, S. 2183).

(132) D.D. Eley, C.H. Rochester und M.S.Scurrell, J.C.S. Faraday I 69, 66o (1973).

(133) R.F. Howe und I.R. Leith, J.C.S. Faraday 69, 1973 (1967).

(134) H.C. Yao und W.G. Rothschild, Proc. 4th Int.Conf. on the "Chemistry and Use of Molybdenum" (H.F. Barry und P.C. Mitchell, eds.) Climax Molybdenum Company, Ann Arbor, Michigan, 1982, S. 31.

(135) H.R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie, Otto Salle Verlag, Frankfurt, 6 Auflage, 198o.

(136) L.E. Orgel, Transition-Metall Chemistry, J. Wiley New York, 196o.

(137) M.L. Hair, Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc. New York, 1967.

(138) A. Zechina, E. Garrone, C. Morterra und S. Coluccia. J.Phys.Chem. 79, 978 (1975).

(139) E. Garrone, G. Ghiotti, S. Coluccia und A. Zechina, J.Phys.Chem. 79, 984 (1975).

(14o) K. Tanaka und T. Okuhara, Catal.Rev.Sci.Eng. 15, 249 (1977).

(141) K. Tanaka und T. Okuhara, Proc 3rd Climax Int.Conf. on the "Chemistry and Uses of Molybdenum (H.F. Barry und P.C.H. Mitchell eds) Climax Molybdenum Co, Ann Arbor, Michigan, 1977, S. 17o.

(142) K. Tanaka und T. Okuhara, J.Catal. 78, 155 (1982).

(143) J. Valyon, R.L. Schneider und W.K. Hall, J.Catal. 85, 277 (1984).

(144) G.L. Schrader und C.P. Cheng, J.Catal. 8o, 369 (1983).

(145) J.M. Zabala, M.Maimil, P. Grange und B. Delmon, React. Kinet.Catal. Lett. 3, 285 (1975).

(146) A.W. Armow, P.C.H. Mitchell, B. Folkerson und R. Larson, J.Less-Common Met. 36, 361 (1974).

(147) J.M. Zabala, P. Grange und B. Delmon, C.R. Acad.Sci. Ser.C, 279, 725 (1974).

(148) P.R. Wentreck und H. Wise, Catal. Rev.-Sci.Eng. 51, 8o (1981).

(149) V.H.J. de Beer, T.H.M. Van Sint Fiet, G.H.A.M. Von der Steen, A.C. Zwaga und G.C.A. Schuit, J. Catal. 35, 297 (1974).

(15o) W.S. Millman und W.K. Hall, J.Catal. 59, 311 (1979).

(151) H.P. Urbach, Dissertation, München (1979).

(152) F.A. Cotton und B.F.G. Johnson, Inorg.Chem. 3, 16o9 (1964).

(153) B.F.G. Johnson und J.A. McCleverty, Prog.Inorg.Chem. 7, 277 (1966).

(154) N.G. Connelly, Inorg.Chim.Acta Rev. 6, 47 (1972).

(155) F. King und J. Leigh, J.C.S. Dalton, 429 (1977).

(156) R. Davis, B.F.G. Johnson und K.H. Al-Obaidi, J.C.S. Dalton, 5o8 (1972).

(157) B.F.G. Johnson, J.Chem.Soc. (A), 475 (1967).

(158) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 78, 588 (1974).

(159) A. Kazusaka und R. Howe, J.Catal. 63, 447 (198o).

(16o) M.L. Unland, J.Phys.Chem. 77, 1952 (1973).

(161) F. Solymosi und J. Rasko, J.Catal. 63, 217 (198o).

(162) W. Müller-Litz und H. Hobert, Z.Phys.Chem. Leipzig 233, 84 (1967).

(163) J. Rasko und F. Solymosi, J.C.S. Faraday I, 76, 2383 (1980).

(164) Y. Okamoto, Y. Katoh, Y. Mori, T. Imanaka und S. Teranishi, J.Catal. 70, 445 (1981).

(165) H. Knözinger, "Advances in Catalysis" Vol. 25, S. 186, Academic Press, New York, 1976.

(166) E. Borello, A. Cimino, G. Ghiotti, M. Lo Jacono, M. Schiavello und A. Zecchina, Disc. Faraday Soc. 52, 149 (1971).

(167) A.Zecchina, S. Coluccia, E. Guglielminotti und G. Ghiotti, J.Phys. Chem. 75, 2774 (1971).

(168) A. Zecchina, E. Guglielminotti, S. Coluccia und E. Borello, J.Chem. Soc. A., 2196 (1969).

(169) C.L. Angell und A.W. Czanderna, "Ultra Micro Weight Determination in Controlled Enviroments", ed. S.P. Wolsky und E.J. Zdanuk, Interscience Publ. New York, 1969, S. 287.

(170) R.P. Eischen undW.A. Pliskin, Adv. Catal. 10, 1 (1958).

(171) J.T. Yates, Jr und C.W. Garland, J.Phys.Chem. 65, 617 (1961).

(172) G. Blyholder und M.C. Allen, J.Phys.Chem. 65, 3998 (1965).

(173) A. Terenin und L.M.Roev, Spectrochim. Acta 11, 946 (1959).

(174) S.V. Batychko, M.T. Rusov und L.M. Roev, Doklady Akad. Nauk. SSSR 191, 328 (1970).

(175) B.A. Morrow und L.E. Moran, J.Catal. 62, 294 (198o).

(176) R.T. Rewick und H. Wise, J.Phys.Chem. 82, 751 (1978).

(177) N. Topsoe und H. Topsoe, J.Catal. 84, 386 (1983).

(178) J.B. Peri, J.Catal. 86, 84 (1984).

Lebenslauf

22.7.1945	geboren in Sta Cruz de Tenerife, España Staatsangehörigkeit: Venezolaner
Eltern	Aurelio Delgado P., Palmira Delgado, geb. Olivera
1954 - 1960	Volksschule Miguel Jose Sanz
1961 - 1966	Gymnasium Santiago Key Ayala und Gymnasium Andres Bello
1968 - 1974	Studium an der Universität Central de Venezuela, Fachrichtung Chemie
Juli 1973	Beginn der Diplomarbeit an der Universität Central de Venezuela bei Prof. Dr. S. Fontana, Prof. Dr. J.L. Calderon und Prof. Dr. E. Frauendorfer
Februar 1975	Instruktor-Dozent an der Ingenieurfakultät der Universität Central de Venezuela
Juli 1975	Assistentprofessor an der Ingenieur-fakultät der Universidad Central de Venezuela
November 1979	Beginn der Arbeit zu einer Dissertation unter Anleitung von Prof. Dr. H. Knözinger
Juli 1982	Anerkennungsprüfung der Abschlußprüfung in Venezuela